

Synthese und Charakterisierung von phosphoreszenten Terpolymeren und nichtkonjugierten  
Matrixpolymeren für effiziente polymere Leuchtdioden

Der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam  
Institut für Chemie

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegte

**D i s s e r t a t i o n**

von Manuel W. Thesen,  
geboren in Würzburg am 22.07.1977.

Berlin, 08. November 2010



Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:  
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2011/5170/>  
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-51709](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-51709)  
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-51709>

## Inhalt

1. Einleitung . . . . .	1
2. Organische Leuchtdioden . . . . .	3
2.1 Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) . . . . .	3
2.2 Funktionsweise einer OLED . . . . .	6
2.3 OLED-Materialien - Die aktive Schicht . . . . .	12
2.3.1 Moleküle geringer Molmasse . . . . .	12
Lochleiternaterialien . . . . .	12
Elektronenleiternaterialien . . . . .	13
Phosphoreszente Emitter . . . . .	14
2.3.2 Polymere . . . . .	16
Konjugierte Polymere . . . . .	16
Nichtkonjugierte Polymere . . . . .	17
Molekular dotierte Systeme . . . . .	17
Kovalent gebundene Emitter . . . . .	18
Blockcopolymere . . . . .	21
Die Alternative - Der polymere Mehrschichtaufbau . . . . .	24
2.4 Polymerchemie . . . . .	26
2.4.1 Freie radikalische Polymerisation . . . . .	26
2.4.2 Kontrollierte radikalische Polymerisationen . . . . .	26
2.4.3 Die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) . . . . .	28
3. Aufgabenstellung . . . . .	31
4. Ergebnisdiskussion . . . . .	34
4.1 Spacereffekte in phosphoreszenten Terpolymeren . . . . .	34
4.1.1 Monomere . . . . .	35
Lochtransportmonomere . . . . .	35
Elektronentransportmonomere . . . . .	36
Phosphoreszente Emitter . . . . .	38
4.1.2 Polymere . . . . .	40
Polymeranalytik . . . . .	41
Spektroskopische Eigenschaften . . . . .	46
Elektrochemische Eigenschaften . . . . .	49
Verhalten im Bauteil . . . . .	58

4.2 Auswahl neuer Matrixpolymeren . . . . .	67
4.2.1 Auswahl neuer Lochleiterpolymere . . . . .	67
Monomere . . . . .	67
Polymere . . . . .	71
Polymeranalytik . . . . .	71
Spektroskopische Eigenschaften . . . . .	73
Elektrochemische Eigenschaften . . . . .	78
Verhalten im Bauteil . . . . .	82
4.2.2 Auswahl neuer Elektronenleiterpolymere . . . . .	88
Monomere . . . . .	88
Polymere . . . . .	89
Polymeranalytik . . . . .	89
Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften . . . . .	90
Verhalten im Bauteil . . . . .	92
4.2.3 Auswahl der Loch- und Elektronenleiterstrukturen für Homopolymer- Blends und Copolymere . . . . .	97
Polymere . . . . .	97
Verhalten im Bauteil . . . . .	99
Ladungsmobilität . . . . .	102
4.2.4 Untersuchungen von Blockcopolymeren . . . . .	108
Polymere . . . . .	109
Verhalten im Bauteil . . . . .	119
Rasterkraftmikroskopie . . . . .	122
4.2.5 Die Alternative - Der polymere Mehrschichtaufbau . . . . .	127
5. Zusammenfassung . . . . .	131
6. Experimenteller Teil . . . . .	134
6.1 Verwendete Materialien und Chemikalien . . . . .	134
6.2 Methoden . . . . .	134
6.3 Synthesen . . . . .	139
6.4 Literaturverzeichnis . . . . .	178
6.5 Anhang (Strukturen aller Monomere und Polymere, <sup>1</sup> H NMR-Spektren)	

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2007 bis November 2010 unter Betreuung von Prof. Dr. André Laschewsky (Universität Potsdam) am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam-Golm in der Abteilung Polymere und Elektronik unter Co-Betreuung von Herrn Dr. habil. Hartmut Krüger durchgeführt.

Frau PD Dr. habil. Silvia Janietz und Herrn Dr. habil. Hartmut Krüger danke ich herzlich für die Überlassung der herausfordernden Aufgabenstellung in ihrer Abteilung, die unterstützenden Freiräume bei der Bearbeitung des Themas und ihre Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. André Laschewsky vom Institut für Chemie an der Universität Potsdam gilt mein größter Dank für die Übernahme des Referats und die stete Bereitschaft wissenschaftliche Fragen zu erörtern.

Herrn Dr. Armin Wedel danke ich für die PLED-Charakterisierung der synthetisierten Materialien in seiner Abteilung und die Hilfe bei der Beantwortung physikalischer Fragestellungen.

Dem Deutschen Ministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Verbund-Projekte CARO und NEMO gedankt, in deren Rahmen diese Arbeit entstand.

Für die Mithilfe am Gelingen dieser Arbeit danke ich:

- den aktiven wie den ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Polymere und Elektronik für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die tatkräftige Unterstützung hinsichtlich experimenteller Schwierigkeiten - der besondere Dank gilt Frau Tatjana Egorov-Brening, für die Synthese des Spacer-gebundenen Elektronenleitermonomers und Frau PD Dr. Janietz für die CV-Messungen.
- meiner Frau Susanne und Dr. Hans Sawade für die kritische Lektorentätigkeit,
- Dr. Hans-Hermann Johannes und Dr. Marc Debeaux aus dem Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der TU Braunschweig für die enge und erfolgreiche Projektarbeit sowie die Überlassung von Elektronenleiterstrukturen,
- Bianca Höfer und Prof. Dr. Anna Köhler von der Universität Bayreuth für die spektroskopischen Messungen der Lochleiterpolymere und deren Interpretationen,
- Dr. Marion Graf von der Ludwig-Maximilians-Universität München für die Durchführung der Komplexierungsreaktionen,

- Steffi Kreißl für die äußerst gewissenhafte und reproduzierbare Darstellung der PLED-Bauteile,
- der Abteilung Physik weicher Materie an der Universität Potsdam unter der Leitung von Prof. Dr. Dieter Neher, vor allem Hr. Burkhard Stiller für die AFM-Aufnahmen, Dr. Sergey Bagnich für die TEL-Messungen und Dr. Frank Jaiser für die hilfreichen Diskussionen bei physikalischen Fragestellungen,
- Dr. Dominik Kröner aus der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie am Institut für Chemie der Universität Potsdam für die Simulation der optischen Anregung der Lochleiterpolymere,
- Dr. Joachim Storsberg und Dr. Jens Buchs für die stete Bereitschaft experimentelle Fragestellungen zu erörtern und
- der Firma MERCK KGaA für die Überlassung von Emitter- und Lochinjektionsmaterialien.

## **Publikationen**

Auszüge der vorliegenden Arbeit wurden teilweise bereits veröffentlicht in:

*Hole-transporting Host Polymer Series consisting of Triphenylamine Basic Structures for Phosphorescent PLEDs*

Manuel W. Thesen, Bianca Höfer, Marc Debeaux, Silvia Janietz, Armin Wedel, Anna Köhler, Hans-Hermann Johannes, Hartmut Krueger

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2010**, 48, 3417-3430.

*Investigation of Spacer Influences in Phosphorescent-Emitting Nonconjugated PLED Systems*

Manuel W. Thesen, Hartmut Krueger, Silvia Janietz, Armin Wedel, Marion Graf

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2010**, 48, 389-402.

*Charge-Transporting Polymers based on Phenylbenzimidazole Moieties*

Marc Debeaux, Manuel W. Thesen, Daniel Schneidenbach, Henning Hopf, Silvia Janietz, Hartmut Krüger, Armin Wedel, Wolfgang Kowalsky, Hans-Hermann Johannes

Advanced Functional Materials **2010**, 20, 399-408.

*Exciton dynamics in blends of phosphorescent emitters*

Christoph Schütz, Bianca Höfer, Frank Jaiser, Hartmut Krueger, Manuel Thesen, Silvia Janietz, Anna Köhler

physica status solidi (b) basic solid state physics **2008**, 245, 810–813.

## Abkürzungen

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
abs.	absolutiert
Abs	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
AIBN	<i>N,N</i> -Azo-bis-(isobutyronitril)
aldehyd.	aldehydisch
aliph.	aliphatisch
aq.	wässrige Lösung
ArC <sub>q</sub>	quaternäres aromatisches Kohlenstoffatom
arom.	aromatisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion („attenuated total reflection“)
Biph	Biphenyl
CT	Charge Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Polymerisationsgrad („degree of polymerization“)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie („differential scanning calorimetry“)
EA	Elementaranalyse
EAc	Ethylacetat
EL	Elektrolumineszenz
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HIL	Lochinjektionsschicht (“hole injection layer”)
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital („highest occupied molecular orbital“)
ICP-OES	optische Emissionspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma („inductively coupled plasma optical emission spectrometry“)
IR	Infrarotspektroskopie
ITO	Indium-Zinn-Oxid
J	Kopplungskonstante NMR
KG 60	Kieselgel 60



konz.	konzentriert
LC	Liganden-Zentriert
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („lowest unoccupied molecular orbital“)
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
MW	Molekulargewicht („molecular weight“)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OFET	organischer Feldeffekttransistor („organic field effect Transistor“)
OLED	organische lichtemittierende Diode („organic light emitting diode“)
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen) poly(styrolsulfonat)
PL	Photolumineszenz
PLED	polymere lichtemittierende Diode („polymer light emitting diode“)
Phen-SG1	<i>N-tert-butyl-N</i> -(1-diethylphosphino-2,2-dimethylpropyl)- <i>N</i> -(1-phenylethoxy)amin
PTFE	Polytetrafluorethylen
p-TSS	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
$R_f$	Retentionsfaktor („ratio of fronts“)
RP18	Umkehrphase mit C <sub>18</sub> -Ketten („reversed phase“)
RT	Raumtemperatur
SG1	<i>N-tert-butyl-N</i> -[1-diethylphosphin-(2,2-dimethylpropyl)] nitroxid
techn.	technisch
TEL	gepulste Elektrolumineszenz („transient electroluminescence“)
$T_m$	Schmelzpunkt („melting point“)
<i>tert</i> -BuPBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
Tf	Trifluoracetat
$T_g$	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie („thin layer chromatography“)
TPD	4,4'-bis(3-methylphenyl-phenylamino)-biphenyl
TTA	<i>N,N</i> -Di- <i>para</i> -tolyl-anilin



# 1 Einleitung

Synthetische Polymere, im allgemeinen Sprachgebrauch Kunststoffe genannt, traten ab der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts einen wahren Siegeszug als neuartige Werkstoffe an und sind seither aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Polymere finden wegen ihrer geradezu universellen Einsetzbarkeit in fast allen Bereichen Verwendung, denn sie haben einen entscheidenden Vorteil: Ihre Materialcharakteristika lassen sich durch Copolymerisation, Polymerblends oder Additive in gewünschte Richtungen steuern. Sie sind daher oftmals in der Lage herkömmliche Materialien wie Holz, Metall, Glas, Keramik oder Wolle durch ihre variierbaren Eigenschaften bei weitem zu übertreffen. Entscheidende Vorteile synthetischer Makromoleküle sind deren geringer Anschaffungspreis durch Massenproduktion, einfache und kostengünstige Formgebung, geringe Dichte sowie ausgeprägte Beständigkeit und weitgehend isolierenden Eigenschaften. Folgerichtig war der erste industriell hergestellte Kunststoff das bereits 1872 von A. VON BAEYER beschriebene und 1909 von L.H. BEAKELAND großtechnisch gefertigte Bakelit<sup>®</sup>, ein synthetisches Polyphenolkunstharz.<sup>[1]</sup> Auf Grund seiner ausgeprägten Beständigkeit gegen Hitze, Säuren und rabiater Behandlung ging von diesem Material in kürzester Zeit eine Revolution in der Produktion von technischen Artikeln aus. Vor allem Gehäuse elektrischer Geräte - wie Telefone, Lichtschalter oder Lampenfassungen - wurden aus diesem leichten und elektrisch isolierenden Material gefertigt.

Diese einseitige Sichtweise, dass Polymere grundsätzlich elektrische Isolatoren darstellen, hat sich spätestens mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an H. SHIRAKAWA, A.J. HEEGER und A.G. MCDIARMID im Jahre 2000 grundlegend geändert.<sup>[2]</sup> Sie stellten bereits 1977 Untersuchungen vor, in denen Polyacetylen durch ein spezielles Verfahren der Dotierung so modifiziert wurde, dass dessen elektrische Leitfähigkeit nahe an die von Metallen heranreicht.<sup>[3,4,5]</sup> Das Interesse an elektrisch aktiven Makromolekülen konzentriert sich heute hauptsächlich auf halbleitende Materialien. Dies sind Polymere, die bereits in undotierter Form eine gewisse Leitfähigkeit für elektrischen Strom zeigen.

1990 waren J.H. BURROUGHES *et al.* dazu in der Lage, solch einen makromolekularen Stoff durch den von C.W. TANG und S.A. VANSLYKE publizierten Aufbau einer organischen Licht emittierenden Diode (OLED) zu einer Emission von Licht zu bewegen.<sup>[6,7]</sup> Mit Hilfe eines elektrischen Feldes wird dabei ein konjugiertes Polymer - das Poly(p-phenylen)vinylen (PPV) - zwischen zwei Elektroden so angeregt, dass es grünlich-gelbes Licht emittiert. Diese bahnbrechende Entdeckung führte in der Folge zu Neuentwicklungen makromolekularer

Materialien, die ebenfalls zu dieser so genannten Elektrolumineszenz befähigt sind. Anfänglich kamen meist fluoreszente Makromoleküle zum Einsatz, bis 1998 BALDO *et al.* eine weitere, überaus geeignete Substanzklasse vorstellten: die Übergangsmetallkomplexe.<sup>[8]</sup> Durch Nutzung der Phosphoreszenz konnten effizientere Bauteile mit niedrigerer Einsatzspannung und geringerem Strombedarf realisiert werden. Seither ist eine Vielzahl neuer phosphoreszenter Dotierstoffe bekannt, die sich vor allem durch eine sehr kurze Lebenszeit des angeregten Zustandes, hohe Lumineszenz-Quantenausbeuten und ihr einfaches Farbtoning auszeichnen. Diese phosphoreszenten Komplexe sind verfahrenstechnisch problemlos in eine makromolekulare Matrix integrierbar.

Das Einsatzgebiet dieser neuen Substanzen beschränkt sich nicht nur auf die Verwendung als Emissionsmaterialien in Displays, vielmehr werden vor allem mit Polymeren durch die Realisierbarkeit großflächiger Bauteile ganz neue Anwendungsfelder erschlossen, wie zum Beispiel großflächige Raumilluminationen.<sup>[9]</sup> Welche Eigenschaften stellen jedoch die herkömmlichen Displays - wie Flüssigkristall- (LCD, TFT) oder Plasmabildschirme - gegenüber den OLEDs in den Schatten? OLED-Materialien sind in der Lage selbst Licht zu emittieren, sie benötigen keine Hintergrundbeleuchtung und haben dadurch einen sehr geringen Strombedarf. Nahezu das komplette Farbspektrum ist mit OLEDs bei extrem hohen Kontrastverhältnissen realisierbar. Eine Bildwiederholungsrate von 85 Hz stellt für diese Systeme kein Problem dar, einzelne Pixel lassen sich in wenigen Nanosekunden schalten und da die Materialien in jede Richtung des Raumes emittieren, ergibt sich ein extrem hoher Betrachtungswinkel. Polarisatoren werden nicht benötigt, wodurch extrem flache und leichte Bauweisen möglich sind und zudem bereits flexible und sogar transparente Displays auf der Basis von OLEDs realisiert werden können.

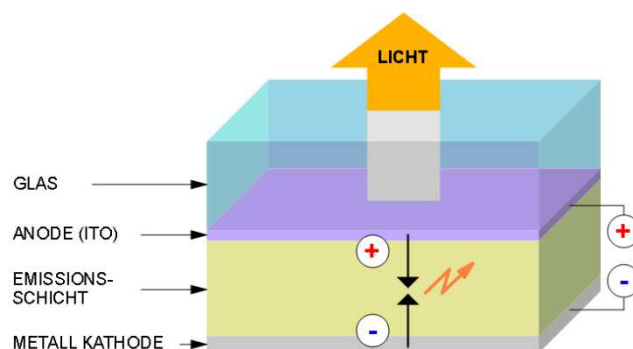
So zeigt das mit 17“ bislang größte kommerziell verfügbare Display auf Basis verdampfbarer organischer Moleküle (LG 15EL9500 TV) beeindruckende Kenndaten: Es hat eine Tiefe von nur 3,2 mm, ein Kontrastverhältnis von 10.000.000:1 bei einer Reaktionszeit von 1 ms und 100 Hz Technik. Der Stromverbrauch von 40 W ist zudem äußerst moderat.

Auf Grund der einfachen Verarbeitung polymerer Werkstoffe im Vergleich zu organischen Molekülen, steht deren Einsatz als aktive Schicht in solchen OLEDs daher besonders im Fokus aktueller Untersuchungen.

## 2 Organische Leuchtdioden

### 2.1 Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED)

Der prinzipielle Aufbau einer organischen Leuchtdiode (OLED) lässt sich am einfachsten anhand einer Einschicht-OLED erklären, wie sie in Abbildung 1 schematisch dargestellt und in ähnlicher Bauweise bereits 1990 von BURROUGHES *et al.* für polymere Materialien verwendet wurde.<sup>[6]</sup> Zwischen zwei Elektroden, eine dabei für das menschliche Auge transparent, befindet sich eine etwa 100 nm dicke aktive Schicht, die für die Lichtemission verantwortlich ist. Dieser Aufbau ist in den meisten Fällen auf einem mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glasträger - dem Substrat - realisiert. ITO ist ein halbleitendes Mischoxid aus 90 % Indium(III)-oxid und 10 % Zinn(IV)-oxid. Es zeigt im sichtbaren Bereich nahezu vollständige Transparenz und stellt in einer OLED die Anode dar, also die positiv geladene Elektrode. Als Kathode kommen verschiedene Metalle mit niedriger Austrittsarbeit in Frage. Diese werden im Ultrahochvakuum durch einen thermischen Aufdampfprozess auf die aktive Schicht abgeschieden. Auf Grund der häufig anzutreffenden Instabilität organischer Materialien im angeregten Zustand gegenüber Sauerstoff und Wasser ist es meist zusätzlich notwendig, die jetzt prinzipiell funktionstüchtigen Bauteile zu verkapseln. Dafür wird oft ein weiteres Glassubstrat als Deckglas aufgeklebt. Finden anstelle des Glases metallische oder polymere Folien als Grundsubstrat und Verkapselung Verwendung, so sind flexible oder auch transparente Bauteile realisierbar.<sup>[10,11,12,13,14,15]</sup>



**Abbildung 1** Schematischer Querschnitt durch eine Einschicht-OLED.

Es gibt zwei grundlegend verschiedene Substanzklassen, die in der Lage sind, als aktive Schicht zu fungieren. Für die Emission von Licht können einerseits verdampfbare Moleküle genutzt werden, also typische organische Moleküle mit niedriger Molmasse. Auf Grund ihres geringen Molekulargewichtes ist es möglich, diese Materialien durch Sublimationsprozesse

aus dem Ultrahochvakuum schichtweise auf dem Substrat abzuscheiden. Andererseits kommen Polymere als aktive Schicht in Frage, die einfach und kostengünstig aus einer Lösung heraus durch diverse nasschemische Prozesse verarbeitet werden können. Es wird dann der Ausdruck PLED (polymer light emitting diode, polymere Licht emittierende Diode) gebraucht. Beide Materialklassen und deren jeweilige Verarbeitung weisen ausgeprägte Vor- und Nachteile auf.

Moleküle mit geringer Molmasse werden meist aus dem Ultrahochvakuum thermisch aufgedampft. Dieser Umstand birgt einen finalen Reinigungsschritt des Materials in Form einer Sublimation in sich. Falls die gewünschte Substanz vor potentiellen Verunreinigungen sublimiert beziehungsweise resublimiert, kann davon ausgegangen werden, dass eine nahezu defektfreie Matrix realisierbar ist. Sublimiert zuerst die Verunreinigung, so werden die Bauteile solange verworfen, bis im Folgenden sauberes Material abgeschieden wird. Solche defektfreien Schichten sind ausschlaggebend hinsichtlich effizienter und langlebiger Bauteile, da durch Störstellen im aktiven Material ein strahlungsloser Verlust von Ladungen zwischen den beiden Elektroden begünstigt ist. Thermische Sublimationsverfahren aus dem Ultrahochvakuum beinhalten jedoch eine Limitierung der Substratdimensionen, wodurch großflächige Displays kaum hergestellt werden können und stellen zudem enorm kostenintensive Anforderungen an die Prozesstechnik. Ein großer Vorteil der Aufdampfverfahren ist die einfache Realisierung von Mehrschichtsystemen. Die Substrate durchfahren eine entsprechende Anzahl von Verdampferkammern, in denen nacheinander verschiedene organische Moleküle aufgebracht werden. Über diverse Parameter während des Aufdampfschrittes kann die jeweilige Schichtdicke der organischen Substanz exakt eingestellt werden.

Makromoleküle hingegen lassen sich hervorragend nasschemisch verarbeiten, wodurch Investitionskosten deutlich gemindert werden. Das heißt, dass Polymere direkt aus einer Lösung in meist organischen Lösemitteln heraus präpariert werden. Zu nennen sind hier Rakeln, Tintenstrahl-, Stempel- oder Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren.<sup>[16,17,18,19]</sup> Für die Herstellung einfacher Testreihen ist meist das materialintensive Aufschleudern (sog. spin coating, vgl. Abbildung 2, Seite 6) das Verfahren der Wahl. Dazu wird eine Lösung des Polymers vollflächig auf das Substrat aufgebracht und der überschüssige Anteil durch mechanische Rotation des Substrates „weggeschleudert“. Das verwendete Lösemittel wird in einem finalen Temperschritt restlos verdampft und ein fester, sehr homogener und dünner Polymerfilm auf dem mit Iro beschichteten Substrat erzeugt. Durch eine Vielzahl an Parametern beim Aufschleudern ist es möglich, eine aktive Einflussnahme auf die gewünschte Schichtdicke auszuüben: Dies sind u.a. die Konzentration der Lösung, Art des Lösemittels

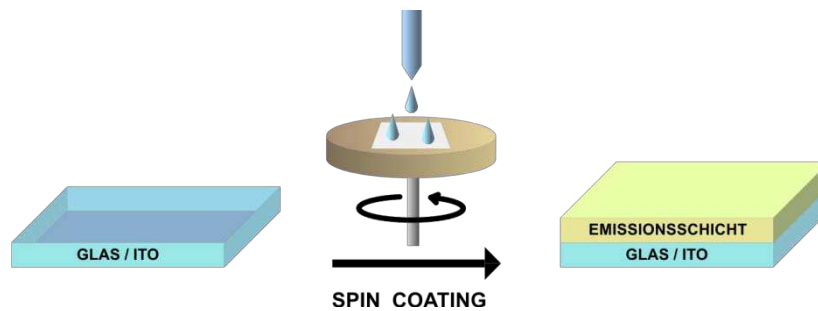
beziehungsweise Lösemittelgemisches, Rotationsbeschleunigung und -geschwindigkeit, Umgebungstemperatur und nicht zuletzt die Molmassen der eingesetzten Polymere. Moleküle mit geringer Molmasse lassen sich ebenfalls aus einer Lösung verarbeiten.<sup>[20,21,22]</sup> Häufig zeigen diese Materialien eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation, die sich bei dem Dauerbetrieb der OLED nachteilig auswirkt.

Amorphe Makromoleküle sind demgegenüber ausgezeichnete Filmbildner und zeigen keine Kristallinität. Der entscheidende Nachteil von Polymeren in elektrolumineszenten Bauteilen liegt in der angestrebten Reinheit der Materialien. Ein finaler Reinigungsschritt ist nicht mehr möglich und bedeutet, dass die aus der Reaktion erhaltenen Polymere - mit allen sich evtl. ergebenden Fehlstellen - ohne Aufreinigung eingesetzt werden müssen. Von YAN *et al.* wurde zum Beispiel berichtet, dass eine einzige Carbonylgruppe pro 400 Repetitions-einheiten eines speziellen Polymers dazu in der Lage ist, die für die Lichtemission verantwortlichen angeregten Zustände derart zu löschen, dass nur noch die Hälfte der Lumineszenz des carbonylfreien Polymers gemessen werden kann.<sup>[23]</sup> Eine Übersicht der Vor- und Nachteile beider Materialklassen ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1** Vor- und Nachteile der beiden Materialklassen organischer Moleküle geringer Molmasse und Polymere.

	Moleküle mit geringer Molmasse	Polymere
Verarbeitung	⊗ Kostenintensiv (Aufdampfprozesse)	✓ Kostengünstig (Lösungsbasiert)
	⊗ Zeitaufwändig	✓ Relativ schnell
	⊗ Kostenaufwand steigt exponentiell mit der Substratgröße	✓ Große Substrate problemlos realisierbar
Mehrschichtaufbau	✓ Einfach realisierbar	⊗ Mit Problemen verbunden
Gradientendotierung	✓ Realisierbar	⊗ Nicht definiert möglich
Substanzklassen	✓ Sehr große Bandbreite vorhanden	✓ Materialklassen verdampfbarer Moleküle adaptierbar
		⊗ Fehlstellen im Polymer nicht auszuschließen
Reinheit der Matrix	✓ Sehr gut (Sublimiert)	⊗ Isomerisierung während der Temperung möglich
Reinheit des Emitters	⊗ Isomerisierung während der Sublimation möglich	⊗ Isomerisierung während der Temperung möglich
Kristallisation	⊗ Häufig (Glasbildner notwendig)	✓ Kaum (amorphe Systeme)
Lebensdauer	✓ Bereits von technischem Interesse	⊗ Noch nicht ausreichend
Leistungscharakteristik	✓ 100 lm W <sup>-1</sup>	⊗ 30 lm W <sup>-1</sup>

✓ Vorteil; ⊗ Nachteil.



**Abbildung 2** Schematische Darstellung der lösungsbasierten Verarbeitung (spin-coating) einer Einschicht-PLED.

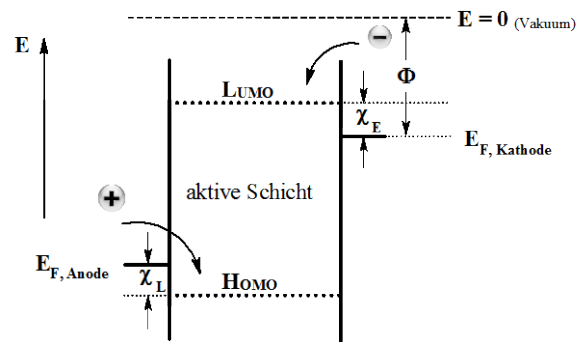
## 2.2 Funktionsweise einer OLED

Grundlegendes physikalisches Phänomen, das für die Emission von Licht aus OLEDs verantwortlich zeichnet, ist die Elektrolumineszenz.<sup>[24,25]</sup> Um Elektrolumineszenz zu beobachten, müssen vier physikalisch-chemische Bedingungen erfüllt sein:

- (1) eine ausreichende Injektion von Ladungen aus den Elektroden in das aktive Material,
- (2) ein effizienter Transport dieser Ladungen in der aktiven Schicht,
- (3) die Rekombination der Ladungen in dieser Schicht unter Ausbildung eines angeregten Zustandes, dem Exziton und
- (4) die Relaxation des angeregten Zustandes in den elektronischen Grundzustand unter Emission von Licht.<sup>[26]</sup>

*Ladungsinjektion und -transport:* Ein äußeres elektrisches Feld erzwingt die Injektion von Ladungen aus den Elektroden in das aktive Material. Aus der Kathode erfolgt die Injektion von Elektronen in die organische Schicht, wohingegen davon unabhängig Elektronen aus der aktiven Schicht in das Anodenmaterial injiziert werden. Letzteres führt zu einem Verbleib einer positiven Ladung im organischen Material, einem potentiellen Elektronenplatz, Defekt-elektron oder im Folgenden einfach Loch genannt. Anhand schematischer Darstellungen der energetischen Lagen der Grenzorbitale und der energetischen Beziehungen der Materialien in der aktiven Schicht, werden Ladungsinjektion und -transport in OLEDs wie in Abbildung 3 (Seite 7) dargestellt.

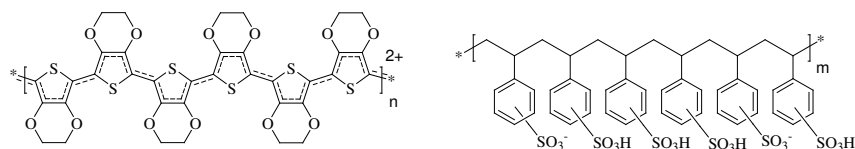




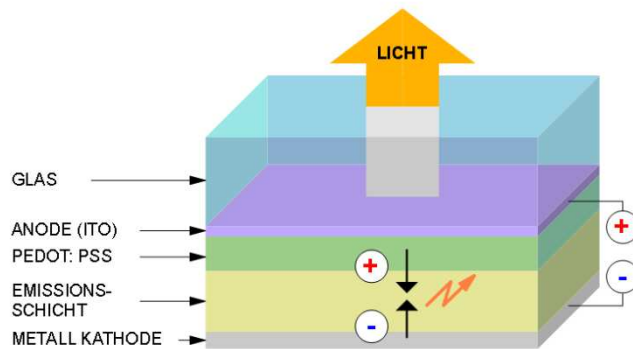
**Abbildung 3** Schematische Darstellung der energetischen Verhältnisse in einer Einschicht-OLED.  $E_{F, \text{Anode}}$  Fermienergie der Anode,  $E_{F, \text{Kathode}}$  Fermienergie der Kathode,  $\Phi$  Austrittsarbeit,  $\chi_L$  Injektionsbarriere für Löcher,  $\chi_E$  Injektionsbarriere für Elektronen, HOMO höchstes besetztes Molekülorbital, LUMO niedrigstes unbesetztes Molekülorbital.

Aus dem höchsten voll besetzten Molekülorbital (HOMO) des organischen Materials werden Elektronen in das Anodenmaterial injiziert, was zum Verbleib eines Loches führt. In diesem Molekülorbital werden demnach die Löcher transportiert. Demgegenüber bildet das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) der aktiven Schicht jenes Energieniveau, auf dem die Bewegung der kathodenseitig eingebrachten Elektronen stattfindet (vgl. Abbildung 3). Für eine erfolgreiche Injektion von Ladungen ist eine Energiebarriere zwischen den Molekülorbitalen und den jeweiligen Fermienergien der Elektroden zu überwinden ( $\chi_L$ ,  $\chi_E$ ). Beachtet werden muss hierbei, dass diese auftretenden Energiebarrieren für beide Ladungen untereinander entsprechend angeglichen sind, andernfalls könnte eine Anreicherung der Ladungen mit der energetisch geringeren Barriere stattfinden.

Es ist möglich, auf diese Energiebarrieren zwischen den Fermienergien der Elektroden und den Lagen der Grenzorbitale der aktiven Schicht in geringem Maße Einfluss zu nehmen. Anodenseitig hat sich zum Beispiel die Verwendung einer Zwischenschicht aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen) poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) durchgesetzt (Abbildung 4 und 5), die auf das mit ITO beschichtete Grundsubstrat aufgebracht wird.



**Abbildung 4** Chemische Struktur von PEDOT:PSS.



**Abbildung 5** Querschnitt durch eine OLED mit PEDOT:PSS-Zwischenschicht.

Es ist nicht mehr hauptsächlich das Fermi-Niveau des ITOs mit  $-4,8$  eV für die Injektion der Löcher relevant, sondern die Energielage des PEDOT:PSS mit ca.  $-5,2$  eV. Die HOMO-Energieniveaus vieler organischer Substanzklassen können dadurch effizienter mit Löchern populierte werden. Zudem bewirkt die PEDOT:PSS-Zwischenschicht eine Glättung der Anodenoberfläche und übt einen positiven Einfluss hinsichtlich der Langlebigkeit des Bauteils aus. PEDOT:PSS ist in organischen Lösemitteln gänzlich unlöslich und kommt daher als Dispersion in meist wässrigen Lösemittelgemischen zum Einsatz. Wird diese Polymerschicht für die Verbesserung der Lochinjektion eingesetzt und darauf die aktive Emissionsschicht abgeschieden, könnte von einem polymeren Zweischichtsystem gesprochen werden (Abbildung 5). Da dieser makromolekulare Lochleiter mittlerweile jedoch allgemein Verwendung findet, bezieht sich im Folgenden der Ausdruck Einschichtbauteil allein auf die aktive Schicht, die für die Lichtemission verantwortlich ist.

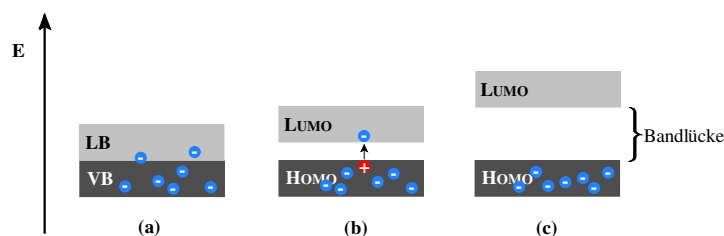
Darüber hinaus besteht die Option, sogenannte „interlayers“ (Zwischenschichten) einzuführen. Wird anodenseitig eine solche Zwischenschicht eingebracht, so spricht man je nach Lage der Grenzorbitale von einer „Lochinjektionsschicht“ (hole injection layer, HIL) oder von einer „Elektronen blockierenden Schicht“ (electron blocking layer, EBL). Erstere sorgt, wie das PEDOT:PSS, für eine effizientere Injektion der Löcher aus der Anode und letztere verhindert durch die hohe LUMO-Lage des Materials ein rekombinationsloses Durchwandern von Elektronen im Bauteil. Hierdurch kann die Gefahr einer emissionslosen Entladung verringert und gleichzeitig die Stromeffizienz erhöht werden.<sup>[27,28,29,30,31,32]</sup> Zudem beinhalten solche Zwischenschichten meist einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer von Bauteilen.<sup>[33]</sup>

Kathodenseitig ist die Verwendung einer großen Anzahl an Metallen denkbar, die entsprechend der energetischen Lage ihrer Austrittsarbeit passend zum LUMO der aktiven Schicht ausgewählt werden können. Ebenso ergibt sich auf der Seite der Kathode die Möglichkeit, spezielle Zwischenschichten einzuführen, die das Durchwandern von Löchern

zur Kathode oder Elektronen zur Anode verhindern, beziehungsweise die Elektroneninjektion optimieren.

Die Struktur von Metallen und anderen anorganischen Halbleitern ist mit der Ausbildung von Kristallgittern durch starke interatomare Kräfte charakterisiert. Bei einer Beschreibung des Transportes elektrischer Ladungen in Metallen wird auf das klassische Bändermodell zurückgegriffen. Das höchste mit Elektronen voll besetzte Energieband stellt das Valenzband (VB) dar und das direkt darüber liegende teilweise besetzte Energieband bildet das Leitungsband (LB). Es besteht keine Energielücke zwischen VB und LB, wodurch Elektronen durch das Anlegen eines elektrischen Feldes ungehindert in einen Zustand höherer Energie wechseln können.

Bei den meisten amorphen organischen Festkörpern treten hingegen nur sehr geringe intermolekulare Kräfte auf. Dies sind zum Beispiel van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Zudem liegt ein relativ ungeordnetes System vor und die Ausbildung einer Bandstruktur ist stark eingeschränkt. Der Transport von Ladungen in organischen Festkörpern erfolgt über lokalisierte Zustände, die energetisch ungeordnet verteilt vorliegen. In einem amorphen Festkörper ist jedes einzelne Molekül von Nachbarn mit unterschiedlichen Orientierungen und unterschiedlichen Abständen zueinander umgeben. Diese chaotische Variation der elektronischen Polarisierung der Nachbarmoleküle führt zu einer Gauß-Verteilung der Ladungsdichte im Festkörper.<sup>[34,35]</sup> Die Ausdrücke VB und LB werden nun nicht mehr gebraucht; vielmehr werden die Begriffe HOMO und LUMO eingeführt. Diese beiden energetischen Zustände liegen so weit voneinander entfernt, dass eine mehr oder weniger große Energielücke entsteht (vgl. Abbildung 6) und dadurch organische Moleküle nur elektrische Halbleiter oder Isolatoren darstellen.



**Abbildung 6** Bändermodell von (a) Metallen, (b) Halbleitern und (c) Isolatoren.

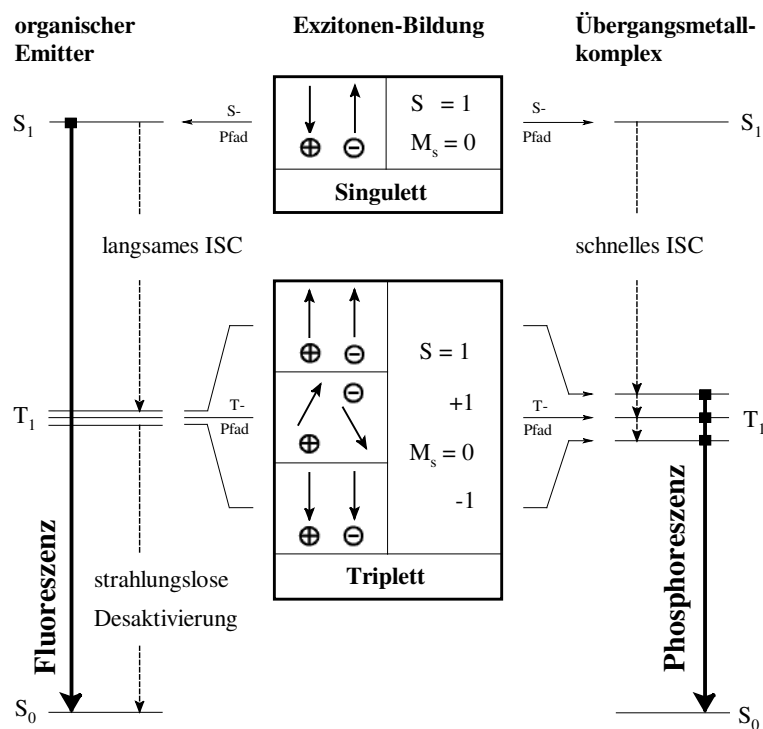
Die injizierten Ladungen bewegen sich durch die aktive Schicht und streben dabei den Zuständen mit der geringsten energetischen Lage entgegen. Der Ladungstransport kann im weitesten Sinne als eine Aufeinanderfolge von Reduktions- und Oxidationsprozessen aufgefasst werden. Das Molekül, welches ein Loch aufgenommen beziehungsweise ein Elektron

abgegeben hat, wird oxidiert und stellt damit nichts anderes als ein Radikalkation dar. Demgegenüber tritt jenes Molekül, welches ein Elektron im LUMO aufgenommen hat, als Radikalanion auf. Es wird also reduziert. Durch das angelegte elektrische Feld und die weitestgehende Unbeweglichkeit der Ladungsträger in der Transportschicht, werden die Elektronen und Löcher nun forciert von einem Molekül zum nächsten zu „wandern“. Es entsteht damit ein Kaskadenprozess von Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Verstanden wird darunter der Transfer eines Elektrons aus dem einfach besetzten LUMO eines Ladungsträgers auf das unbesetzte LUMO eines ungeladenen Nachbarmoleküls, was formal einer Oxidation entspricht. Im Falle eines Lochtransportes erfolgt in konträrer Weise die Reduktion durch einen Elektronentransfer aus dem HOMO der aktiven Schicht.

*Ladungsrekombination und Emission von Licht:* Liegt eine ausreichende Anzahl an Elektronen und Löchern in der aktiven Schicht vor, bewirkt das äußere Feld eine Bewegung der Ladungen zur entsprechend entgegengesetzt geladenen Elektrode. Die Coulomb-Kraft sorgt dabei für die gegenseitige Anziehung der Ladungen. Treffen die komplementären Ladungen aufeinander, bildet sich in einer bimolekularen Reaktion beider Ladungen der angeregte Zustand des Moleküls - das sogenannte Exziton. Ein Exziton ist ein nach außen ungeladenes, aber gebundenes Elektron-Loch-Paar und somit ein Quasiteilchen. Es können hier sowohl Triplett- wie auch Singulett-Exzitonen entstehen. Entsprechend den Gesetzen der Quantenmechanik ist es möglich, zwei Spins zu insgesamt vier Zuständen zu kombinieren: zu einem Singulettzustand und drei Triplettzuständen.

Das Aufeinandertreffen eines Elektrons mit einem Loch - also die Bildung des Exzitons - wird Rekombination genannt. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist abhängig von der Ladungsträgerdichte, die im Material vorliegt.<sup>[36]</sup> Existiert vor der Rekombination eine ausreichend große räumliche Elektron-Loch-Separierung, werden alle vier möglichen Zustände gleich wahrscheinlich populiert. Damit ergibt sich für die Quanteneffizienz der Rekombination aus dem Singulettzustand ein Wert von 25 %, gegenüber 75 % für den Fall einer Rekombination aus den drei möglichen Triplettzuständen. Dies verhält sich konträr zu optischen Anregungen, in denen durch das Spinumkehrverbot alle angeregten Zustände Singulettzustände sind und Triplettzustände nur durch strahlungslose Übergänge mit Spinumkehr entstehen können (sog. „intersystem crossing“, ISC, vgl. Abbildung 7, Seite 11). Ist das Exziton gebildet, sind anschließend die gleichen Prozesse zu beobachten, wie sie auch in optisch angeregten Molekülen stattfinden.

Durch diese Betrachtungen sind zwei grundlegend unterschiedliche Substanzklassen zu einer Emission von Licht befähigt: Singulett- und Triplett-Emitter. Eine Lichtemission ist quantentheoretisch nur aus einem populierten Singulett-Zustand möglich, da für eine Emission aus einem Triplett-Zustand, nach dem Prinzip von Pauli, ein Spinumkehrverbot besteht. Werden allerdings Übergangsmetallkomplexe verwendet, die eine große Spin-Bahn-Kopplung besitzen, ist auch eine Triplett-Emission möglich.<sup>[37]</sup> Der angeregte Triplettzustand dieser Komplexe hat eine sehr viel höhere Lebensdauer als deren Singulettzustand und ihre Triplettlebensdauer bewegt sich in Bereichen von Mikro- und Millisekunden oder länger. Dies führt in OLEDs dazu, dass vor allem bei hohen Stromdichten Triplett-Triplett-Annihilation oder Quenching-Effekte stattfinden können.<sup>[38]</sup>



**Abbildung 7** Population von Singulett- und Triplett-Zuständen nach YERSIN.<sup>[39]</sup>

In Abbildung 7 sind energetische Singulett- und Triplett-Übergänge schematisch dargestellt.<sup>[39]</sup> Rein organische Substanzen zeigen durch das bestehende Spinumkehrverbot keinen Übergang von  $T_1 \rightarrow S_0$ ; vielmehr erfolgt die Relaxation in den elektronischen Grundzustand durch eine strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Triplettzustandes. Bei den Übergangsmetallkomplexen ist stattdessen ein schneller, effizienter und strahlungsloser Übergang mit Spin-Umkehr (ISC) von  $S_1 \rightarrow T_1$  gegeben und  $S_1 \rightarrow S_0$  wird nicht beobachtet, da alle möglichen Spinorientierungen ausschließlich im  $T_1$ -Zustand populiert werden („triplet harvesting“). HEDLEY, RUSECKAS und SAMUEL SOWIE TANG, LIU und CHEN zeigten, dass die Dauer

dieses strahlungslosen Übergangs mit Spin-Umkehr unter 100 fs liegt und dies nahezu zu quantitativer Ausbildung von Triplett-Zuständen führt.<sup>[40,41]</sup>

## **2.3 OLED-Materialien - Die aktive Schicht**

Es ist möglich, OLEDs sowohl mit Fluoreszenz- wie auch mit Phosphoreszenzfarbstoffen zu betreiben. Auf Grund ihrer deutlich besseren Quanteneffizienz werden jedoch phosphoreszente Bauteile bevorzugt. Für einen effizienten Betrieb phosphoreszenter OLEDs werden neben den eigentlichen Emittlern noch weitere Substanzklassen benötigt. Dies sind einerseits Materialien, die durch die energetische Lage ihres HOMO dazu in der Lage sind, für eine ausreichende und effiziente Injektion von Löchern aus der PEDOT:PSS-Schicht zu sorgen und zudem leicht Radikalanionen bilden können - die sogenannten Lochleiter. Diese Aufgabe übernehmen meist aromatische Strukturen mit einem ausgeprägten Elektronenüberschuss- beziehungsweise Donorcharakter. Andererseits werden für den Transport der Elektronen Materialklassen benötigt, deren LUMO-Energieniveau an die Austrittsarbeit der verwendeten Metallkathode optimal angepasst ist und die relativ leicht Radikalkationen bilden können. Dies ist bei elektronendefizitären aromatischen Systemen beziehungsweise Akzeptoren zu beobachten.

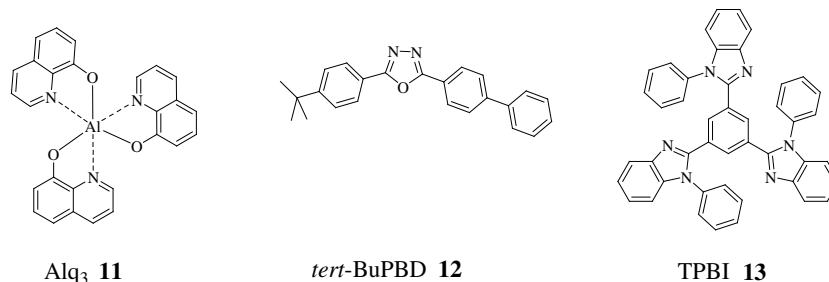
Im Bereich der Moleküle mit geringer Molmasse ist eine große Palette diverser chemischer Verbindungen mit unterschiedlichsten Grundkörpern für beide Materialklassen bekannt.<sup>[42]</sup>

### **2.3.1 Moleküle geringer Molmasse**

#### **Lochleitermaterialien**

Es existiert eine überaus große Anzahl an Molekülen, die leicht Radikalanionen bilden und deren HOMO-Energieniveau im Bereich von dem des PEDOT:PSS liegt. Von der Vielzahl der untersuchten Grundstrukturen hat sich bis heute die Klasse der Triphenylamine als besonders geeignet erwiesen. Sie zeigen einen ausreichenden Elektronenüberschuß des aromatischen Systems und dementsprechend eine leicht zu induzierende Oxidierbarkeit. Hier öffnen sich dem Synthesechemiker zudem viele Wege, diverse Substitutionen an der Grundstruktur des





**Abbildung 9** Wichtige Vertreter von Molekülen mit elektronendefizitären Grundstrukturen als Elektrokronenleitermaterialien in phosphoreszenten OLEDs. Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq<sub>3</sub>) **11**; 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (*tert*-BuPBD) **12**; 1,3,5-Tris(2-*N*-phenylbenzimidazolyl)benzol (TPBI) **13**.

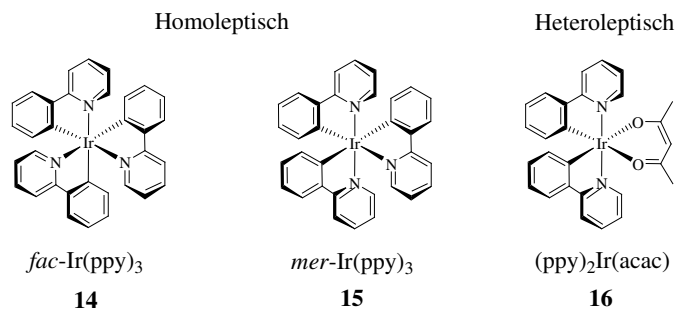
## Phosphoreszente Emittier

Als phosphoreszente Dotierstoffe kommen in OLEDs Metallkomplexe zum Einsatz. Sie bestehen aus Zentralatomen der Übergangsmetalle, die mit organischen Liganden komplexiert sind. Es wurde eine Vielzahl organischer Metallkomplexe mit den unterschiedlichsten Emissionswellenlängen vorgestellt, darunter Komplexe des Platins, Europiums, Titans und Osmiums, allen voran die Komplexe des Iridiums.<sup>[45,46,47,48,49]</sup> Komplexe des Iridium(III) zeigen fünf Grundcharakteristika, die für einen Einsatz in phosphoreszenten OLEDs von entscheidendem Vorteil gegenüber anderen Metallkomplexen sind:

- gute thermische und optische Stabilität,
- hohe Lumineszenz-Quantenausbeuten von bis zu 100 %, <sup>[50,51]</sup>
- relativ kurze Triplettlebensdauern,
- einfache Kontrolle der Emissionswellenlänge durch chemische Modifikation der Ligandenstruktur,
- sowie eine große Querschnittsfläche für die Ausbildung des Exzitons.<sup>[52]</sup>

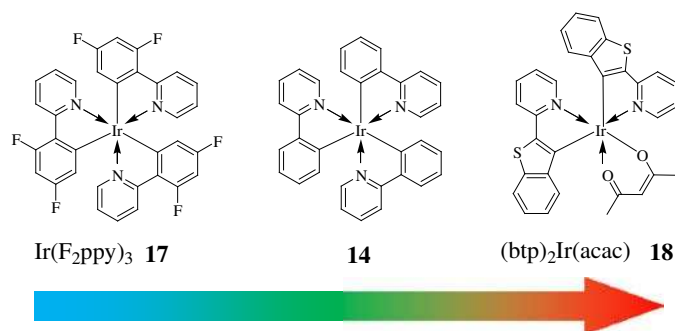
Die generelle Struktur eines solchen Iridium(III)-Komplexes ist in Abbildung 10 dargestellt und beinhaltet jeweils ein von drei organischen Liganden umgebenes Iridium(III)-Zentralatom. Meist ist es je ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffatom der Liganden, die eine Bindung zum Iridium eingehen. Weicht die Struktur des dritten Liganden von der der beiden Anderen ab, so spricht man von einem Sättigungsliganden und erhält einen heteroleptischen Komplex (z.B. **16**). Sind alle Liganden strukturidentisch, liegt ein homoleptischer Komplex vor (z.B. **14** oder **15**). Der Sättigungsligand wird häufig im letzten Schritt der Komplexsynthese eingeführt. Bekannte und häufig benutzte Sättigungsliganden sind Picolinate oder Acetylacetonate. Ist die koordinative Anordnung des Iridium(III)-Komplexes oktahedral, existieren zwei geometrische Isomere, die *fac*- und die *mer*- Form (z.B. **14** und **15**).





**Abbildung 10** Strukturisomere von Ir(ppy)<sub>3</sub>; *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> **14** und *mer*-Ir(ppy)<sub>3</sub> **15**; heteroleptischer (ppy)<sub>2</sub>Ir(acac)-Komplex **16**.

Die *fac*- kann in die *mer*-Form auf verschiedene Weise überführt werden. BARANOFF *et al.* konnten nachweisen, dass selbst durch Sublimation bei moderaten Temperaturen eine Umwandlung des sauberen *fac*-Komplexes in ein Isomerengemisch mit 5-15 % an *mer*-Isomer stattfindet.<sup>[53]</sup> Das Problem hierbei ist, dass das *mer*-Isomer eine um Größenordnungen höhere Triplettlebensdauer aufweist als das *fac*-Isomer und es dadurch zu erhöhter Triplett-Triplett-Annihilation und ineffizienten OLEDs kommt.<sup>[54]</sup>



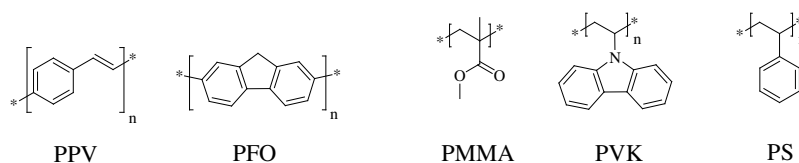
**Abbildung 11** Änderung der Emissionswellenlänge von Ir(III)-Komplexen durch chemische Variation der Ligandenstruktur. (Tris(2-(4,6-difluorphenyl)pyridinato)iridium(III) **17** Ir(F<sub>2</sub>ppy)<sub>3</sub>, Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) **14** Ir(ppy)<sub>3</sub>, Iridium(III)bis(2-(2'-benzothieryl)pyridinato)(acetylacetonat) **18** (btp)<sub>2</sub>Ir(acac).

Durch eine Variation der elektronischen Struktur der Komplexliganden lässt sich die Emissionswellenlänge der Iridium(III)-Komplexe relativ einfach in eine gewünschte Richtung schieben.<sup>[47,55,56,57,58,59]</sup> In Abbildung 11 sind Beispiele dargestellt, bei denen durch eine geringe Änderung der chemischen Ligandenstruktur, eine weitreichende Verschiebung der Emissionswellenlänge erzielt werden konnte. Generell sorgen elektronendefizitäre Liganden für eine Absenkung des HOMO-Energieniveaus, was die HOMO-LUMO-Bandlücke vergrößert und eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge impliziert (vgl. **14** → **17**). Elektronendonatoren sind konträr für eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge verantwortlich (vgl. **14** → **18**). Eine Oxidation der Komplexe findet hauptsäch-

lich am Zentralmetallatom statt, wohingegen die koordinierenden Liganden leicht Reduktionsreaktionen eingehen.

### 2.3.2 Polymere

Wie bereits angedeutet, können neben Molekülen mit niedriger Molmasse auch Polymere als Emissions- beziehungsweise Matrixmaterialien eingesetzt werden, wobei dann von einer polymeren lichtemittierenden Diode (PLED) gesprochen wird. Makromolekulare Matrizes, die in phosphoreszenten PLEDs Verwendung finden, lassen sich auf Grund ihrer Struktur grob in drei Kategorien einteilen. Dies sind zum konjugierte Hauptkettenpolymere, nichtkonjugierte Seitenkettenpolymere und dendrone Polymere. Eine Auswahl häufig verwendeter Makromoleküle ist in Abbildung 12 wiedergegeben.



**Abbildung 12** Gängige Vertreter polymerer Matrixmaterialien für PLEDs: (Poly(p-phenylenvinyl) PPV, Poly(fluoren) PFO, Poly(methylmethacrylat) PMMA, Poly(vinylcarbazol) PVK, Polystyren PS).

### Konjugierte Polymere

Poly(p-phenylenvinylene) (PPV) und Poly(fluorene) (PFO) stellen zwei wichtige Vertreter konjugierter Polymere dar, deren ausgeprägte  $\pi$ -Konjugation für ihre deutliche Singulett-emission verantwortlich ist.<sup>[60]</sup> Diese Materialien sind auf Grund ihrer charakteristischen Kettensteifigkeit und der dadurch ermöglichten hohen Konjugation dazu in der Lage, elektrische Ladungen mehr oder weniger effizient zu transportieren. Der Zusatz von loch- oder elektronenleitenden Strukturen ist nicht notwendig. Der Abstand zwischen HOMO- und LUMO-Energieniveau, also die Bandlücke, bestimmt den Wellenlängenbereich der Emission. Die Kettensteifigkeit, die sich günstig auf den Ladungstransport in diesen Materialien auswirkt, führt allgemein zu verschlechterter Löslichkeit. Deshalb ist es häufig unumgänglich, sogenannte löslichkeitsvermittelnde Substituenten einzuführen, wie zum Beispiel aliphatische Gruppen. Die freie Drehbarkeit dieser Seitenketten beeinflusst allerdings die maximal erreichbare Packungsdichte im polymeren Feststoff negativ und schränkt damit die

Ladungsmobilität ein. Es ist möglich, konjugierte Polymere mit hocheffizienten phosphoreszenten Emittern zu kombinieren. Dies ist vor allem hinsichtlich einer Realisierung von weißem Licht interessant.<sup>[61]</sup>

In konjugierten Systemen muss verhindert werden, dass die generierten Triplett-Exzitonen von den Emittern auf die Matrixpolymere wechseln. Liegt die Triplettenergie der Matrixpolymere höher als die der phosphoreszenten Dotierstoffe, findet dieser Triplett-energietransfer nicht statt. Entsprechend werden als makromolekulare konjugierte Matrixmaterialien vor allem blau emittierende Polymere, wie Derivate des PFO, eingesetzt.<sup>[62,63,64,65,66]</sup> Bei PFO ist die Triplettenergie bei etwa 2,1 eV lokalisiert, was bedeutet, dass grüne und blaue Phosphoreszenz in einer Matrix aus PFO gelöscht wird und nur die Emission im Bereich roter Wellenlängen gut wiedergegeben werden kann.<sup>[67]</sup>

## **Nichtkonjugierte Polymere**

### **Molekular dotierte Systeme**

Weitere etablierte und häufig eingesetzte Matrizes für den Einsatz phosphoreszenter Materialien in PLEDs sind nichtkonjugierte Polymere, wie Poly(methylmethacrylat) PMMA, Poly(vinylcarbazol) PVK oder Polystyren PS. Diese Polymere haben den Vorteil, dass sie durch ihre hohe Bandlücke im sichtbaren Bereich optisch inaktiv und somit nicht zu eigener Elektrolumineszenz befähigt sind. Die Emissionsfarbe phosphoreszenter Emitter wird auch für Blau relativ exakt wiedergegeben. Auf Grund der meist ausgeprägten elektrischen Isolationseigenschaften nichtkonjugierter Makromoleküle, ist es in diesen Fällen notwendig, geeignete Ladungstransportmoleküle zu integrieren. Hier bietet es sich an, auf die große Vielfalt der Elektronen- und Lochtransport-Moleküle mit niedriger Molmasse zurückzugreifen und diese in eine polymere Matrix als aktive Schicht einzumischen.

Erste Studien wurden von KIDO *et al.* durchgeführt, die Polymerblendsysteme, also homogene Mischungen, aus PMMA und aktiven Molekülen geringer Molmasse als Emissionsschicht nutzten.<sup>[68]</sup> Für solch einen Ansatz ist die Umschreibung „molekular dotierte Polymere“ kreiert worden. Als aktive organische Moleküle kamen bei dieser Untersuchung das Diphenylbenzidin-Derivat **10** (TPD) als Lochleiter und das Alq<sub>3</sub> **11** in seiner Doppel-funktion als Elektronenleiter und Emitter zum Einsatz. Dabei konnte

ausschließlich die grüne Emission des Alq<sub>3</sub> mit einer maximalen Leuchtdichte von 920 cd m<sup>-2</sup> bei einer Betriebs-spannung von 17 V beobachtet werden.

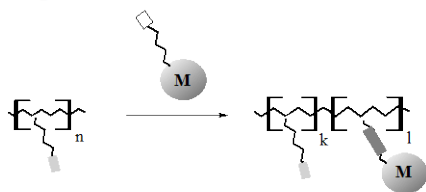
GONG *et al.* erreichten mit PVK und einem sehr geringen Dotierungsgrad von nur einem Gewichtsprozent an phosphoreszentem Emitter hoch effiziente und sehr helle PLEDs. Für dieses System ist eine Effizienz von 35 cd A<sup>-1</sup> bei einer allerdings sehr hohen Spannung von 37 V notiert.<sup>[69,70]</sup> YANG und NEHER publizierten sehr effiziente phosphoreszente PLEDs mit PVK, indem sie eine molekulare Dotierung mit TPD **10**, *tert*-BuPBD **12** und Ir(ppy)<sub>3</sub> **14**, beziehungsweise Emittern mit anderen Emissionswellenlängen durchführten.<sup>[71]</sup> Das PVK diente dabei zusätzlich als lochleitende Matrix, sein verhältnismässig tief liegendes HOMO-Level von -5,9 eV führen jedoch anodenseitig zu einer hohen Energiebarriere, dadurch zu erschwerter Lochinjektion, hoher Einsatzspannung und geringer Leuchtdichte. Durch eine Erhöhung der Konzentration an TPD **10** und der dadurch verursachten besseren Lochinjektion auf Grund der Grenzorbitallage, konnte die Effizienz des Bauteils auf 38 cd A<sup>-1</sup> bei 5,5 V angehoben werden.

### **Kovalent gebundene Emitter**

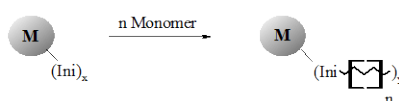
Neben diesen beschriebenen molekular dotierten Systemen existieren verschiedene Ansätze, phosphoreszente Emitter kovalent in die Polymerkette zu integrieren. Hintergrund ist einerseits die Einschränkung einer Diffusion durch die aktive Schicht beziehungsweise eine Aggregation der Emitter in der Emissionsschicht. Andererseits lässt sich durch solch einen Ansatz auch der ungewünschte Energieübertrag im Sinne eines Förster- oder Dexter-Transfers zwischen verschiedenen Triplett-emittern unterbinden.<sup>[72,73,74]</sup> Der Förster-Transfer ist in der Regel als ein Singulett-Singulett-Energietransfer zwischen einem Donor und einem Akzeptor und der Dexter-Transfer als ein Triplett-Triplett-Energietransfer anzusehen. Eine Reihe von Überlegungen diese direkte kovalente Anbindung der Komplexe an die Polymerkette zu realisieren, ist in Abbildung 13 dargestellt.

Es ist denkbar, die Komplexe durch eine sogenannte polymeranaloge Reaktion kovalent am Polymer zu binden, wie in Beispiel (a) beziehungsweise (c) aus Abbildung 13. Dies bedeutet, dass ein bereits vorliegendes Polymer nachträglich mit einem phosphoreszenten Komplex funktionalisiert wird. Dies ist jedoch nur sinnvoll, wenn hier Reaktionen zur Anwendung kommen, die sehr hohe Ausbeuten liefern. Andernfalls würden gewisse Störstellen entstehen, die sich nachteilig auf die Bauteileigenschaften auswirken.

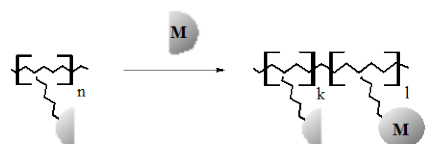
a) Funktionalisierung von (Co)Polymeren mit Komplexen



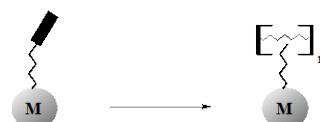
b) Komplex als (Co)Polymerisationsinitiator



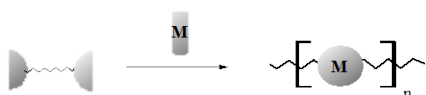
c) Komplexierung am (Co)Polymeren



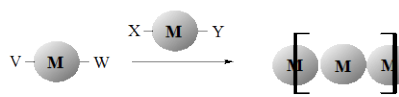
d) (Co)Polymerisierbare Komplexmonomere



e) (Co)Polymerisation durch Komplexierung



f) (Co)Polykondensierbare Komplexmonomere

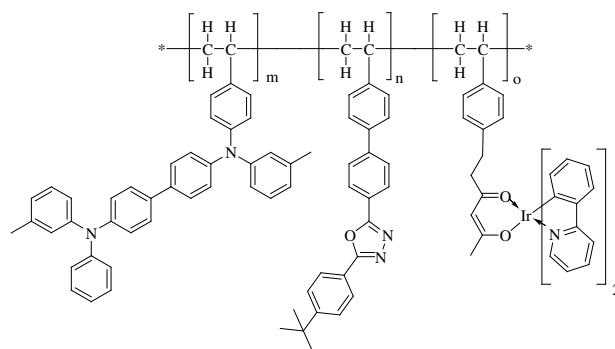


**Abbildung 13** Übersicht verschiedener Ansätze, um Übergangsmetallkomplexe in (Co)Polymere zu integrieren.<sup>[75]</sup>

Wird der Komplex als Polymerisationsinitiator eingesetzt (b), befindet er sich in jedem Falle am Beginn der Polymerkette. Solche Endgruppen zeigen trotz ihrer geringen Konzentration, bezogen auf die Gesamtmasse des Makromoleküls, häufig einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymere. Zudem ist die Einstellung unterschiedlicher Initiatorkonzentrationen in Abhängigkeit der Molmasse des Makromoleküls ein weiteres Problem. Wird die Polymerisation über eine direkte Komplexierungsreaktion durchgeführt (e), sind aufwändige Synthesen der Präpolymere notwendig. Die Präpolymere müssten endständig jeweils mit den entsprechenden Liganden versehen werden. Isomerenreine Komplexe sind so nur schwer zugänglich. Zudem wäre eine intensive Reinigung der Polymere von überschüssigem Metall nötig, um deren Einsatz in elektrischen Bauteilen effizient zu realisieren. Vernetzungsreaktionen bei Komplexen mit drei Liganden scheinen möglich. Synthetisch nicht minder aufwändig stellt sich Möglichkeit (f) dar, in der die Komplexe durch eine Polykondensationsreaktion gebildet werden. Im Falle der Methode (d) sind sowohl der Komplex, wie auch alle ladungstransportierenden Monomere, mit einer polymerisierbaren Einheit versehen. Das bedeutet, dass grundsätzlich beliebig viele Monomere miteinander (co)polymerisiert werden können und deren Konzentration uneingeschränkt variierbar ist. Zusätzlich sind die Polymere einfach zu reinigen, da nicht

umgesetztes Monomer durch wiederholtes Ausfällen mit geeigneten Lösemitteln herausgewaschen werden kann.

Grundlegende Studien hierzu unternahm TOKITO *et al.* auf der Basis von PVK.<sup>[76,77,78,79,80]</sup> Ein heteroleptischer Iridium-Komplex ist dabei mit einem Acetylacetonat-Sättigungsliganden versehen, der durch eine eingeführte Styrylfunktionalität polymerisationsfähig gemacht wurde. Das so modifizierte phosphoreszente Polymer auf Basis von PVK wurde einerseits mit einem Elektronenleiter molekular dotiert und damit Einschicht-PLEDs realisiert. Andererseits wurden auf die polymere Emissionsschicht organische Moleküle geringer Molmasse aufgedampft, wodurch es möglich war, relativ effiziente Bauteile zu realisieren; allerdings implizierte die tiefe HOMO-Lage des PVK eine hohe Einsatzspannung der Bauteile (ca 5 V für 10 cd A<sup>-1</sup>). Eine logische Konsequenz war daher, bekannte Ladungsträgermaterialien mit einer polymerisationsfähigen Einheit zu versehen und daraus Co- und Terpolymere darzustellen. Dies ist bei dem Ansatz von SUZUKI *et al.* als bipolares Terpolymer auf der Basis von PS realisiert (Abbildung 14).<sup>[81]</sup>



**Abbildung 14** Bipolares phosphoreszentes Polymer, wie es von SUZUKI *et al.* verwendet wurde.

Mit dieser Strategie war es möglich, die Einsatzspannung des Bauteils auf etwa 2,5 V bei 10 cd A<sup>-1</sup> zu reduzieren. Styrylfunktionalitäten lassen sich aus synthesechemischer Sichtweise einfach in bestehende Systeme integrieren. Hierdurch erhält dieser Lösungsansatz seinen besonderen Reiz. Zudem besteht durch die Verwendung neuer Polymerisationstechniken mit einer Vielzahl an Styrolmonomeren die Option, neben statistischen Copolymeren gänzlich andere Polymerarchitekturen zu verwirklichen. Ferner ist durch diesen Ansatz der ungewünschte Tripletttransfer vom Emitter hin zu den nichtstrahlenden Matrixmolekülen unterbunden.<sup>[82]</sup>

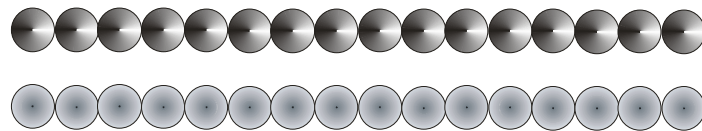
## Blockcopolymere

Verschiedene einfache zweidimensionale Polymerarchitekturen sind in Abbildung 15 dargestellt. Von einem Homopolymer wird gesprochen, wenn nur ein einziges Monomer polymerisiert wurde (a). Statistische Copolymere (c) bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren, die auf Grund der gewählten Synthesebedingungen in unregelmäßiger Abfolge im Makromolekül aufeinander folgen. Homopolymere und statistische Copolymere sind sehr einfach durch freie radikalische Polymerisationen zugänglich. Ein Polymerblend stellt eine Mischung aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymeren dar. Im Fall (b) sind dies zwei unterschiedliche Homopolymere. Blockcopolymere (d) sind aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren aufgebaut, die durch bestimmte Reaktionsbedingungen als reine Blöcke im Polymer vorliegen. Radikalisch können solche Strukturen durch sogenannte kontrollierte Polymerisationsverfahren dargestellt werden.

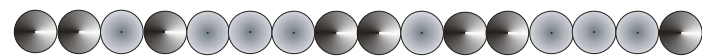
(a) Homopolymer



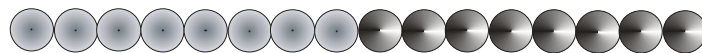
(b) Polymerblend



(c) Statistisches Copolymer



(d) Blockcopolymer



**Abbildung 15** Schematische Darstellung von (a) Homopolymer, (b) Homopolymer-Blend, (c) statistischem Copolymer und (d) Blockcopolymer; Monomer A ●, Monomer B ○.

In jüngster Vergangenheit liegt der Fokus vermehrt in der Untersuchung bipolarer Polymermatrizes für PLEDs, die als Blockcopolymere vorliegen.<sup>[83]</sup> Hierdurch soll vor allem eine Einflussnahme auf die Schichtmorphologie und damit auf die Ladungsseparierung, die Rekombination und den Ladungstransfer realisiert werden. Möglich wird dies durch die Eigenschaften von Blockcopolymeren, die sich aus Monomeren mit deutlich unterschied-

lichen Charakteristiken ergeben. Die Morphologie einer dünnen Polymerschicht lässt sich dabei unter bestimmten Voraussetzungen, durch die unterschiedlichen Glastemperaturen der einzelnen Blöcke bei einer anschließenden Temperung der polymeren Filme, beeinflussen.

Werden zwei Polymere unterschiedlicher Natur miteinander gemischt, so wird in der Regel eine makroskopische Phasenseparation beobachtet. Ist die Kontaktfläche zwischen den beiden unterschiedlichen Polymeren minimiert, so beinhaltet dies eine Minimierung der Enthalpie des Systems. Im Grunde gilt für zwei strukturell verschiedene Polymere: Je höher deren molare Massen, desto schlechter lassen sie sich mischen.<sup>[84]</sup> Im Falle von Blockcopolymeren hingegen ist das Verhalten anders einzuschätzen. Durch die kovalente Bindung der beiden unterschiedlichen Blöcke A und B ist das Bestreben einer Enthalpieerniedrigung und damit einer Entmischung der beiden Polymerblöcke unterdrückt, jedoch nicht gänzlich verhindert. Statt einer makroskopischen Phasenseparation ist nur noch eine Selbstorganisation in nano- oder mesoskopischem Maßstab möglich. Der Übergang von einer homogenen Mischung hin zu einem System aus geordneten Phasen hängt von zwei Eigenschaften ab: einerseits dem Produkt  $\chi_{AB}X$  (mit dem Polymerisationsgrad  $X$  und dem Flory-Huggins-Parameter  $\chi_{AB}$ ) und andererseits der asymmetrischen Größe der beiden Blöcke.<sup>[85]</sup> Vor allem bei einer Verarbeitung von Makromolekülen aus Lösung, wie dem spin-coating, kann die Phasenseparation durch verschiedene Parameter bei der Herstellung von festen Filmen beeinflusst werden. Dies sind zum Beispiel die Art des Lösungsmittels oder eine anschließende thermische Behandlung.

Von BEHL und ZENTEL wurden bipolare Blockcopolymere auf Basis von Triarylmonomeren und Triazinmonomeren vorgestellt.<sup>[86,87]</sup> Die Arbeitsgruppe um FRÉCHET befasste sich ebenfalls mit der Synthese bipolarer Blockcopolymere. In einer ersten Versuchsreihe stellten sie basierend auf substituierten Styrolmonomeren Blockcopolymere vor.<sup>[88]</sup> Als ladungstransportierende Einheiten kamen ein polymerisierbares Derivat des TTA **7** (Abbildung 8, Seite 13) und ein Oxadiazolderivat zum Einsatz. Das erhaltene Blockcopolymer wurde mit einem statistischen Copolymer als phosphoreszent dotierte Matrix in einer PLED verglichen. Das Ergebnis war eine sehr viel bessere Leistungscharakteristik des Blockcopolymers im Vergleich zu dem statistischen Copolymer. Allerdings wurde in diesen Versuchen auch festgestellt, dass die molekulare Dotierung und die thermisch initiierte Selbstorganisation des Blockcopolymers eine zunehmende Aggregation des Emitters und damit erhöhte Triplett-Triplett-Annihilation bedingt. In einer zweiten Versuchsreihe untersuchten sie zusätzlich Triblockcopolymere mit einer lochleitenden Matrix aus Triaryl- beziehungsweise Carbazolderivaten.<sup>[89,90]</sup> Die elektronendefizitären Systeme gründeten sich auf verschiedene



Oxadiazolderivate; unter anderen verwendete die Gruppe ein vinylfunktionalisiertes Derivat des *tert*-BuPBD **12** (Abbildung 9, Seite 14). Als polymerisationsfähige Funktionalität kam neben einer Styrol- auch eine Acrylateinheit zum Einsatz und zusätzlich wurde zwischen beiden Ladungstransportblöcken ein phosphoreszenter Block aus einem Platin-Emitter integriert. Die erhaltenen Diblockcopolymere bildeten durch molekulare Dotierung mit Triplettemittern die Emissionsschicht in PLEDs und konnten mit den erhaltenen phosphoreszenten Triblockcopolymeren verglichen werden. Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass molekular dotierte Diblockcopolymere, ohne besondere thermische Beanspruchung, bereits für eine niedrigere Einsatzspannung bei nahezu gleich bleibender Quanteneffizienz im Vergleich zu statistischen Copolymeren führen. Es konnten so PLEDs mit einer weißen Emission und einer maximalen externen Quanteneffizienz von 4,9 % beziehungsweise 10,5 % für eine grüne Emission realisiert werden.

Vergleichbare bipolare Blockcopolymere auf Basis von PS synthetisierten TSUCHIYA *et al.*, die ebenfalls ein vinylfunktionalisiertes Derivat von *tert*-BuPBD **12** als elektronen-defizitäres System und als lochleitendes Material ein methoxysubstituiertes Carbazolderivat nutzten.<sup>[91,92]</sup> Die Arbeitsgruppe realisierte Blockcopolymere und Homopolymere die molekular mit Ir(ppy)<sub>3</sub> **14** (Abbildung 10, Seite 14) dotiert in PLEDs eingesetzt wurden. Ergebnis dieser Studien ist, dass die blockcopolymer Matrix den Blend aus den Homopolymeren hinsichtlich erzielter externer Quanteneffizienz übertrifft. Zurückgeführt wurde diese Beobachtung auf die eingeführten Methoxygruppen, die eine Ausrichtung des Lochleiters zur PEDOT:PSS-Schicht erzwingen und damit die Morphologie der aktiven Schicht positiv beeinflussen. Zudem wurde der Anteil der einzelnen Ladungstransportmaterialien durch die Verwendung eines Blends aus Blockcopolymer und Homopolymeren variiert. Eine Verbesserung der Leistungscharakteristik konnte damit allerdings nicht erzielt werden. Weitere Studien dieser Arbeitsgruppe basieren auf Oxadiazolmonomeren mit Trifluormethylsubstituenten.<sup>[93]</sup> Auch hier erwiesen sich die Blockcopolymere als die besseren Matrixsysteme im Vergleich zu Polymerblends aus den entsprechenden Homopolymeren. Die beste PLED-Charakteristik ist für ein Blockcopolymer mit 14 % Lochleiteranteil angegeben.

POULSEN *et al.* stellten kürzlich Blockcopolymere vor, deren Lochtransporter ein Derivat von TTA **7** und deren Elektronentransporter ein Oxadiazolderivat war.<sup>[94]</sup> Um weißes Licht zu generieren, kam im Lochleiterblock zusätzlich ein blau emittierender und im Elektronenleiterblock ein rot emittierender Iridium-Komplex zum Einsatz. Die Makromoleküle wurden mit unterschiedlichen Molmassen hergestellt. Es zeigte sich, dass relativ hochmolekulare Polymere eine gute Phasenseparierung nach thermischer Beanspruchung ausbilden und

gleichzeitig die Realisierung dreifach hellerer Bauteile gegenüber den niedermolekularen Blockcopolymeren zulassen. Zudem wurde durch die kovalente Anbindung der Emitter der ungewünschte Energietransfer zwischen blauem und rotem Emitter unterbunden.

### **Die Alternative - Der polymere Mehrschichtaufbau**

In den bisher erfolgten Betrachtungen kamen nur polymere Emissionsschichten zur Sprache, in der alle für die Elektrolumineszenz notwendigen Materialien in einer einzigen Schicht vorliegen. Diese emissive Einsicht hat im Vergleich zu Molekülen geringer Molmasse folgenden Nachteil: Werden OLEDs aus verdampfenden Molekülen niedriger Molmasse aufgebaut, können die unterschiedlichen Ladungstransporter nacheinander im Hochvakuum aufgedampft werden. Die Ladungsträgerbalance im Bauteil kann dabei aktiv durch die Steuerung der verschiedenen Schichtdicken beeinflusst werden. Dies ist wichtig, da sich die Ladungsmobilitäten von Elektronen und Löchern oftmals deutlich unterscheiden.<sup>[95]</sup> Meist zeigen in organischen Materialien Löcher die höhere Mobilität. Eine ausgeglichene Balance hinsichtlich der Ladungsmobilität kann durch die Schichtdickenvariation separierter Materialien erfolgen. Zudem lässt sich dadurch die Zone der Rekombination perfekt einstellen, was effizientere und langlebigere Bauteile garantiert.

Bei der Verarbeitung von Polymeren treten hinsichtlich eines Mehrschichtaufbaus prozessbedingte Schwierigkeiten auf. Da für die Verarbeitung der eingesetzten Makromoleküle meist die Verwendung organischer aromatischer Lösemittel notwendig ist, besteht immer die Gefahr, dass die zuerst aufgetragene Schicht bei dem Auftragen einer zweiten Schicht ab- oder abgelöst wird und dadurch eine Durchmischung der Polymere erfolgt. Es gibt allerdings zwei unterschiedliche Herangehensweisen, um einen Mehrschichtaufbau wie den der OLEDs mit Makromolekülen zu imitieren.

Es besteht die Möglichkeit Polymere zu verwenden, die nur in sogenannten orthogonalen Lösemitteln löslich sind.<sup>[96,97,98]</sup> Dies bedeutet, dass das zuerst aufgetragene Polymer im Lösemittel des zweiten Prozessschrittes nicht löslich sein darf. Bei hocharomatischen Makromolekülen ist die Auswahl an orthogonalen Lösungsmitteln stark eingeschränkt, da viele dieser Materialien in gleichen Lösemitteln ähnlich gutes Löslichkeitsverhalten zeigen.

Die andere Möglichkeit besteht darin, die zuerst aufgetragene Polymerschicht einer chemischen Vernetzung zu unterziehen. Durch eine chemische Vernetzung werden kovalente

Bindungen zwischen verschiedenen - im einfachsten Fall linearen - Polymerketten ausgebildet. Daraus resultierend ergibt sich ein mehr oder weniger dicht vernetzter Polymerfilm, der nun nicht mehr in organischen Lösemitteln löslich ist. Oft sind für eine chemische Vernetzung zusätzliche Initiatoren notwendig, es entstehen Nebenprodukte oder der abgeschiedene Film muss mittels UV-Licht vernetzt werden.<sup>[99,100,101,102]</sup> Die Arbeitsgruppe um MEERHOLZ befasst sich seit längerem mit den unterschiedlichsten Mehrschichtaufbauten, unter anderen der Vernetzung von Oxetanderivaten über eine kationische Ringöffnungspolymerisation mittels Photoinitiatoren.<sup>[103,104,105]</sup> Mit einem orangefarbenen vernetzbaren Emitter konnten so zum Beispiel polymere Mehrschichtbauteile mit Effizienzen von  $18,4 \text{ cd A}^{-1}$  bei einer niedrigen Spannung von 5 V und Leuchtdichten von  $100 \text{ cd m}^{-2}$  realisiert werden.<sup>[106]</sup>

Eine thermische Vernetzung bietet eine elegante Lösung zusätzliche Störsubstanzen in der Polymerschicht zu verhindern.<sup>[107]</sup> MA *et al.* realisierten thermisch vernetzbare Lochleiterstrukturen, indem sie statistische Copolymere aus einem polymerisierbaren Derivat von TPD **10** (Abbildung 8, Seite 13) und einem vinylfunktionalisiertem Benzocyclobuten als vernetzbare Einheit synthetisierten.<sup>[108]</sup> Durch den Vergleich zwischen vernetzter und nicht vernetzter Lochleiterschicht erfolgte der Nachweis, dass dieses Verfahren für den Aufbau von polymeren Mehrschichtbauteilen geeignet ist. JUNG *et al.* stellten kürzlich thermisch vernetzbare Lochleiterpolymere auf der Basis von Phenothiazin mit Methacrylsäuregruppen vor.<sup>[109]</sup> Ergebnis war eine deutliche Steigerung der Leistungscharakteristik der Zweischicht-PLED im Vergleich zu einer Einschicht-PLED. KÖHNEN *et al.* publizierten jüngst ein Verfahren, in dem ein Proton der sauren PEDOT:PSS-Oberfläche als Initiator für die Ringöffnungspolymerisation von Oxetanderivaten genutzt wird.<sup>[102]</sup> Dies ermöglicht die Darstellung eines polymeren Vierschichtbauteils, bei dem alle vier Polymere durch spin-coating verarbeitet werden. Die Vernetzung jeder einzelnen Schicht beruht dabei auf aktivierten Oxetangruppen der jeweils zuvor vernetzten Schicht. Durch den Verzicht auf Photoinitiator konnte so eine Steigerung der Lebensdauer um den Faktor 2,1 erreicht werden.

## **2.4 Polymerchemie**

### **2.4.1 Die freie radikalische Polymerisation**

Die radikalische Polymerisation hat in der Technik eine außerordentliche Bedeutung, da sie schnell und kostengünstig große Mengen an Kunststoffen mit technisch interessanten Eigenschaften liefern kann. Nahezu 50 % aller großtechnisch produzierten Kunststoffe werden durch dieses Verfahren hergestellt. Diese Polymerisationsart zeigt einerseits eine vergleichsweise hohe Toleranz hinsichtlich möglicher Verunreinigungen und ist andererseits mit relativ geringem Aufwand durchführbar. Eine freie radikalische Polymerisation lässt sich in vier Teilschritte gliedern:

- a) den Zerfall des Polymerisationsinitiators unter Bildung von Radikalen,
- b) die Startreaktion (Reaktion der Initiatorradikale mit dem Monomer),
- c) das Kettenwachstum (Verlängerung der Polymerkette durch Addition weiterer Monomere) und
- d) den Kettenabbruch (Kombination oder Disproportionierung der Polymerradikale).

Ein großer Nachteil freier radikalischer Polymerisationen ist jedoch die eingeschränkte Einflussnahme auf grundlegende Charakteristika makromolekularer Stoffe, wie deren Molekulargewicht, Polydispersität und Polymerarchitektur.<sup>[110]</sup> Gerade diese Charakteristika sind jedoch häufig ausschlaggebend für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien. Durch die freie radikalische Polymerisation sind bei annähernd gleichem Polymerisationsverhalten der Reaktionspartner hauptsächlich Homo- und statistische Copolymere zugänglich, wie sie bereits in Abbildung 15 (Seite 21) ausführlich diskutiert wurden. Kontrollierte radikalische Polymerisationsreaktionen eröffnen hier neue Möglichkeiten hinsichtlich der Realisierung alternativer Polymerarchitekturen.

### **2.4.2 Die kontrollierte radikalische Polymerisation**

Es existieren verschiedene Möglichkeiten durch kontrollierte radikalische Polymerisationen die wichtigsten Polymercharakteristika entscheidend zu beeinflussen. Drei mechanistisch unterschiedliche kontrolliert radikalische Polymerisationsreaktionen müssen auf Grund ihrer

Verbreitung erwähnt werden: die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP; Atom transfer radical procedure), die reversible Additions-Fragmentierungs-Ketten-Übertragungs-Polymerisation (RAFT; reversible addition fragmentation chain transfer polymerization) und die SFRP (stable free radical polymerization). Diese Verfahren beruhen auf dem gleichen Prinzip: Es wird ein Gleichgewicht zwischen freien Radikalen und sogenannten schlafenden („dormant“) Spezies hergestellt. Die Kontrolle wird dadurch erreicht, dass die Konzentration dieser schlafenden Spezies wesentlich höher ist als die freie Radikalkonzentration, wodurch die Terminierungsreaktion faktisch in den Hintergrund tritt. Die Effektivitäten hinsichtlich der Polymerisationskontrolle sind bei allen drei genannten Verfahren relativ einheitlich; jedoch bestehen grundlegende Unterschiede zwischen den eingesetzten Reagenzien, die für die Reaktionskontrolle verantwortlich sind.

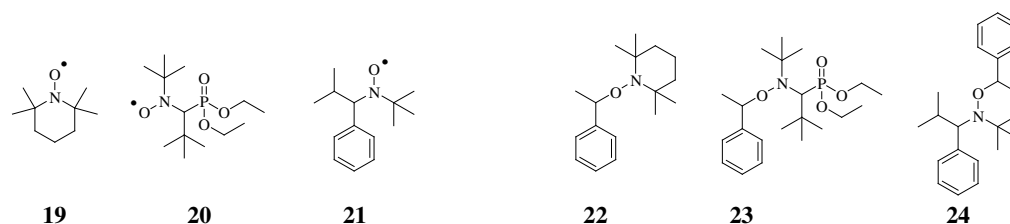
Die Atomtransferpolymerisation nutzt den Transfer eines (Pseudo-) Halogenradikals zwischen Polymerkette und einem komplexierten Übergangsmetallkation. Initiatoren stellen organische Halogenverbindungen oder klassische Radikalinitiatoren dar. Ein gängiges System bildet beispielsweise 1-Chlorethylbenzol mit dem 2,2'-Bipyridyl-Komplex des Kupfer-I-chlorids. Der größte Nachteil dieser Polymerisationsart besteht in dem notwendigen Einsatz organischer Metallkomplexe, die nur durch aufwändige Reinigungsverfahren aus den gewünschten Produktpolymeren entfernbar sind. Diese Reaktion unterliegt dem von FISCHER beschriebenen Phänomen des „persistent radical effects“ („dauerhafter Radikaleffekt“).<sup>[111]</sup>

Die Kontrolle bei RAFT-Polymerisationen beruht üblicherweise auf Thiocarbonyl-Verbindungen, wie Dithioestern oder Dithiocarbamaten. Als Initiatoren fungieren klassische Radikalstarter, zum Beispiel Azo- oder Peroxoverbindungen. Den Gleichgewichtszustand der RAFT-Reaktion bildet ein radikalisches Intermediat, welches zwei Polymerketten trägt. In Folge einer Umlagerung wird jeweils eine der beiden Polymerketten als Radikal freigesetzt, das anschließend durch Addition von Monomeren wachsen kann. Die eingesetzten Schwefelverbindungen zeigen oft eine merkliche Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich und sind zudem relativ einfach reduzierbar.

Da der angestrebte Einsatzbereich der zu synthetisierenden Polymere in elektronischen Bauteilen liegt, sind zusätzliche Metall-Komplexe oder Gruppen, die leicht Reduktions- oder Oxidationsreaktionen eingehen, von ausgesprochenem Nachteil. Deshalb soll der Fokus der Ausführungen im Folgenden gezielt auf der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMP; Nitroxide mediated polymerisation), einer speziellen Form der SFRP, liegen. Für diese Art der kontrollierten radikalischen Polymerisation müssen weder Metallkatalysatoren noch

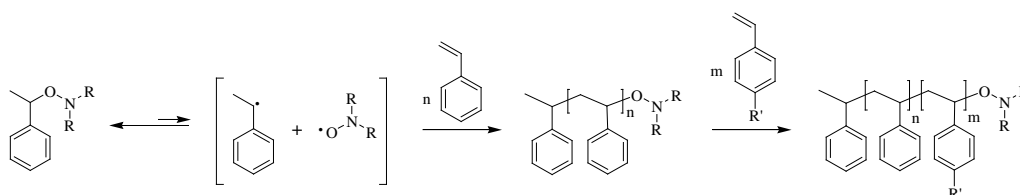


gibt eine Vielzahl für die NMP hervorragend geeigneter Verbindungen, von denen einige Vertreter in Abbildung 17 dargestellt sind.



**Abbildung 17** Auswahl gebräuchlicher Nitroxide (**19-21**) und Alkoxyamine (**22-24**) für die NMP.

Das bekannteste und am weitesten verbreitete Nitroxidradikal ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-oxyl **19** (TEMPO).<sup>[116,117]</sup> Diese Verbindung ist jedoch nur für eine kontrollierte Polymerisation von Styrol anwendbar, wohingegen zum Beispiel das *N-tert*-Butyl-*N*-[1-diethylphosphin-(2,2-dimethylpropyl)]nitroxid **20** (DEPN oder SG1) auch für die Polymerisation anderer vinylfunktionalisierter Monomere genutzt werden kann.<sup>[118,119,120,121,122]</sup> Bei diesen beiden freien Radikalen **19** und **20** ist eine herkömmliche Initiierung mit klassischen Radikalstartern (Azo- oder Peroxoverbindungen) nötig, wobei durch Verwendung eines Alkoxyamins (wie **22** - **24**) die Stöchiometrie zwischen Initiatorradikal und Terminierungsreagenzien bereits korrekt eingestellt ist. Solche Alkoxyamine werden auch Unimere genannt.<sup>[123]</sup> Hier ist das Nitroxid praktisch mit der ersten Monomereinheit verbunden.<sup>[86,124,125,126,127,128]</sup> LUTZ, LACROIX-DESMAZES und BOUTEVIN konnten experimentell nachweisen, dass auch die Substanzpolymerisation von einfachem Styrol mit Phen-SG1 **23** dem „persistent radical effect“ unterliegt und damit ein ideales Reaktionssystem darstellt, in dem Nebenreaktionen so gut wie vernachlässigbar sind.<sup>[126]</sup> Zudem fanden LEMERCIER *et al.*, dass die Gleichgewichtskonstante einer auf SG1 **20** basierenden Polymerisation um den Faktor 450 höher ist, als ein vergleichbares System mit TEMPO **19**, was darauf zurückgeführt wurde, dass die thermische Eigeninitiierung von Styrol durch den Einsatz von Phen-SG1 **23** vernachlässigt werden kann.<sup>[125]</sup> Dieser Arbeitsgruppe war es ebenso möglich den experimentellen Nachweis zu erbringen, dass das Alkoxyamin Phen-SG1 **23** eine bessere Reaktionskontrolle ermöglicht als das Zweikomponentensystem AIBN/**20**.



**Abbildung 18** Mechanismus der NMP am Beispiel der Styrolpolymerisation.

In Abbildung 18 ist die Bildung von Blockcopolymeren mittels  $N_{MP}$  am Beispiel der Polymerisation von Styrol mit einem Alkoxyamin schematisch dargestellt. Das Alkoxyamin dissoziiert unter Energieaufnahme in die intermediale Zwischenstufe aus einem Nitroxidradikal und einem sekundären Radikal. Dieses sekundäre Radikal fungiert im nächsten Schritt als Polymerisationsinitiator, indem es an ein Monomer addiert, welches dann mit dem Nitroxidradikal durch Redissoziation zur schlafenden Spezies wird. Durch Wiederholung der Dissoziation und Addition weiterer Monomere wird schließlich ein Makromolekül aufgebaut, das unter Erhalt der Reaktivität problemlos von nicht reagierten Monomeren zu befreien und zu charakterisieren ist. Anschließend lässt sich dieses noch reaktive Polymer als sogenannter Makroinitiator in einer weiteren Polymerisation mit anderen Monomeren einsetzen. Es entstehen so lineare Blockcopolymeren. Dieser Vorgang kann theoretisch nicht nur einmal durchgeführt werden; vielmehr sind über  $N_{MP}$  - und kontrolliert radikalische Polymerisationen im Allgemeinen - mehrere aneinander hängende Blöcke zugänglich, die sich durch eine kovalente Bindung untereinander auszeichnen.



### 3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von phosphoreszenten Polymeren für den Einsatz in PLEDs. Die phosphoreszenten Makromoleküle sollen nicht-konjugiert auf Basis einer Polystyrenhauptkette aufgebaut werden. Die aktiven Komponenten des Phosphoreszenzsystems - Emitter, Loch- und Elektronentransporteinheit - sind kovalent als Seitengruppe an Styrolmoleküle anzubinden. Hierfür sind verschiedene Styrolmonomere mit in *para*-Stellung verknüpften aktiven Komponenten darzustellen und anschließend nach radikalischen Mechanismen in Polymere und Copolymere mit geeigneten Eigenschaften für elektronische Anwendungen zu überführen. Die erhaltenen Polymere sind hinsichtlich chemischen und elektrochemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Anschließend sollen diese Polystyrene in PLEDs als aktives Material getestet und die Bauteileigenschaften optimiert, sowie Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen chemischem Aufbau der (Co)-Polymere und den gemessenen Bauteilparametern abgeleitet werden.

Zu Beginn der Arbeit ist mit einfachen substituierten Modellpolymeren der Nachweis zu erbringen, dass der gewählte neue Materialansatz - Verwendung nichtkonjugierter Polystyrene als Matrix für phosphoreszente Systeme - tragfähig ist. Für die Synthese einfacher Monomerstrukturen sind die im Folgenden genannten und die im Bereich verdampfbarer Moleküle weitläufig verwendeten funktionellen Bausteine vorgegeben: 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (*tert*-BuPBD) **12** als Elektronenleiter und Tri-*p*-tolylamin (TTA) **7** als lochleitende Einheit. Die Phosphoreszenz soll durch verschiedene, vorzugsweise polymerisationsfähige, Iridium-Komplexe ermöglicht werden. Mit diesem Monomerbaustein ist nachzuweisen, dass die nichtkonjugierte Matrix in ausreichender Weise den Ladungstransport und die -injektion ermöglicht und hocheffiziente PLEDs mit möglichst niedrigen Einsatzspannungen aus den konzipierten Materialien herstellbar sind.

Im Folgenden ist der Fragestellung nach dem möglichen Einfluss von Spacereinheiten zwischen den aktiven Elementen bipolarer phosphoreszenter Terpolymere und deren polymerem Rückgrat auf die Bauteilcharakteristik nachzugehen. Hierfür ist ein geeignetes Synthesekonzept zu entwickeln, in dem alle notwendigen Basisstrukturen mit und ohne Spacer zugänglich sind. Als Spacer wird die Einführung von Hexylketten angestrebt. Es sollen ferner polymerisierbare phosphoreszente Iridium-Komplexe in den Farben Grün, Rot und Blau dargestellt werden. Mit diesen Monomeren sind verschiedene Kombinationen als

Terpolymere zu realisieren, aus denen sich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen anhand der Leistungscharakteristik von PLEDs ableiten lassen. Aus diesen Untersuchungen soll sich die Frage beantworten lassen, welchen Einfluss Spacereinheiten auf die Leistungscharakteristik der damit realisierten Bauteile haben.

Nach Klärung obiger Fragestellung sind, ausgehend von den zunächst verwendeten einfachen Ladungstransportmolekülen, neue Loch- und Elektronenleiter aus dem Bereich verdampfbarer Moleküle mit niedriger Molmasse in das Polymerkonzept einzuarbeiten und diejenigen mit den besten Charakteristiken als Matrixmaterial für molekular dotierte Systeme in PLEDs zu verwenden. Ziel dieser Teilaufgabe ist die weitere Steigerung der Bauteilcharakteristik hinsichtlich Effizienz und Leuchtdichte mit diesen makromolekularen Matrixmaterialien als molekular dotierte Schicht. Dazu ist sowohl eine optische wie auch elektrochemische Charakterisierung der Matrixpolymere notwendig. Die Leistungscharakteristika der elektrolumineszenten Bauteile sind dabei auf eine grüne Emission eines Iridium-Komplexes zu optimieren. Ziel der Untersuchungen ist eine abschließende Beurteilung der Leistungscharakteristik von PLEDs aus den effizientesten Strukturelementen hinsichtlich ihres Einsatzes in Form von Homo- oder statistischen Copolymeren als Matrixmaterial.

Abschließend ist eine grundlegende Untersuchung zum Einfluss unterschiedlicher Polymerstrukturen und der damit zusammenhängenden Schichtmorphologie auf Ladungstransport und Bauteileigenschaften durchzuführen. Dazu sind mit den gleichen phosphoreszenten Komponenten unterschiedliche Polymerarchitekturen, beginnend mit statistischen Copolymeren, Polymerblends bis hin zu Blockcopolymeren, zu realisieren. Mit den unterschiedlichen Polymerarchitekturen als aktive Schicht, sollen analog PLEDs aufgebaut und deren Leistungsdaten verglichen werden. Hierfür ist zuerst aus bekannten Reaktionen eine für elektronische Anwendungen geeignete Polymerisationsart zur Darstellung bipolarer Blockcopolymere zu finden und damit sind anschließend Blockcopolymere in verschiedenen Blocklängen und unterschiedlichen Zusammensetzungen darzustellen. Aus diesen Untersuchungen zwischen Blockcopolymeren, Polymerblends und statistischen Copolymeren sollen Aussagen zum Einfluss unterschiedlicher Polymer- und Schichtmorphologien des Matrixmaterials in molekular dotierten phosphoreszenten Bauteilen gewonnen werden.

Zusammenfassend sollen durch diese Arbeit Beiträge zu folgenden Aspekten gewonnen werden:

1. Prinzipielle Eignung des postulierten nichtkonjugierten Seitenketten-Polystyren-Konzepts für die Darstellung hocheffizienter PLEDS mit niedriger Einsatzspannung.
2. Untersuchung des Einflusses von Spacereinheiten zwischen aktiver Seitengruppe und Polystyrenhauptkette.
3. Synthese und Charakterisierung neuer makromolekularer Transportmatrizes mit dem Ziel einer weiteren Steigerung von Effizienz und Helligkeit daraus generierter PLEDS.
4. Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Polymerarchitekturen (Polymerblend, statistische und Blockcopolymere) und den resultierenden unterschiedlichen Filmmorphologien auf Eigenschaft und Funktion daraus hergestellter PLEDS.

## 4 Ergebnisdiskussion

### 4.1 Spacereffekte in phosphoreszenten Terpolymeren

In diesem Kapitel soll der mögliche Einfluss von Spacern zwischen den aktiven Elementen nichtkonjugierter bipolarer phosphoreszenter Terpolymere, also zwischen den Ladungstransporteinheiten und dem Polymerrückgrat, auf die Leistungscharakteristik einer PLED diskutiert werden.

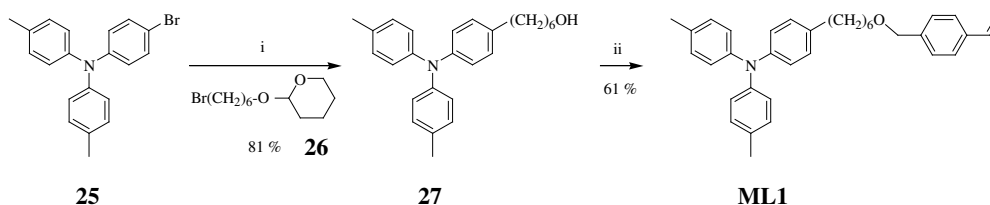
Hierzu ist es notwendig, ein geeignetes Synthesekonzept zu erstellen. Grundlage bildet die von SUZUKI *et al.* vorgestellte Variante von Terpolymeren auf der Basis von PS (Abbildung 14, Seite 20).<sup>[81]</sup> Liegt ein geeigneter Monomerbaublock vor, so können verschiedene Monomere zu unterschiedlichen Terpolymeren kombiniert werden. Eine solche Matrix besteht aus mindestens fünf unterschiedlichen Monomeren. Diese sind je zwei Lochtransport- und Elektronentransportmonomere mit und ohne Spacer sowie mindestens ein farbig phosphoreszentes und polymerisierbares Emittermonomer.

Als Grundstruktur für das Lochleiternomomer wurde das methylsubstituierte TTA **7** (Abbildung 8, Seite 13) wegen seines ausgeprägten Elektronenüberschußcharakters gewählt. Der elektronendefizitären Verbindung soll die Grundstruktur des *tert*-BuPBD **12** (Abbildung 9, Seite 14) zugrunde liegen. Beide Verbindungen werden, wie bereits angesprochen, im Bereich der verdampfbaren Moleküle als komplementäre Ladungstransportsubstanzen eingesetzt.

Um die Eigenschaften der Matrix für einen Ladungstransport bei Emissionswellenlängen in RGB zu untersuchen, ist die entwickelte Polymermatrix kovalent mit unterschiedlichen phosphoreszenten Iridium-Komplexen zu kombinieren. Ein einfacher Ansatz wurde von TOKITO *et al.* vorgestellt, bei dem der Iridium-Komplex mit einem polymerisierbaren Sättigungsliganden funktionalisiert ist.<sup>[77]</sup> Dadurch besteht die Möglichkeit, den phosphoreszenten Dotierstoff direkt als Co-Monomer in das Polymer zu integrieren. Die Emissionswellenlänge der Emitter soll durch unterschiedliche Liganden variiert und auf Basis der drei Emitter Ir(ppy)<sub>3</sub> **14**, Ir(F<sub>2</sub>ppy)<sub>3</sub> **17** und Ir(btp)<sub>2</sub>acac **18** (Abbildung 11, Seite 15) in RGB realisiert werden.

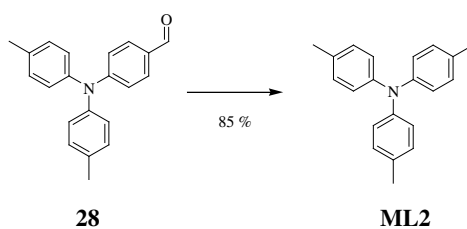
## 4.1.1 Monomere

### Lochtransportmonomere



**Abbildung 19** Syntheseroute des Triarylmonomers mit Spacer. Reagenzien und Bedingungen: i) 1. *n*-BuLi, THF, Hexan, 45 min, -78 °C; 2. **26**, 16 h, RT; 3. THF, 2 *N* HCl, 2 h, 50 °C → **27**. ii) 1. Na, THF, 16 h, Rückfluss; 2. 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol, 16 h, Rückfluss → **ML1**.

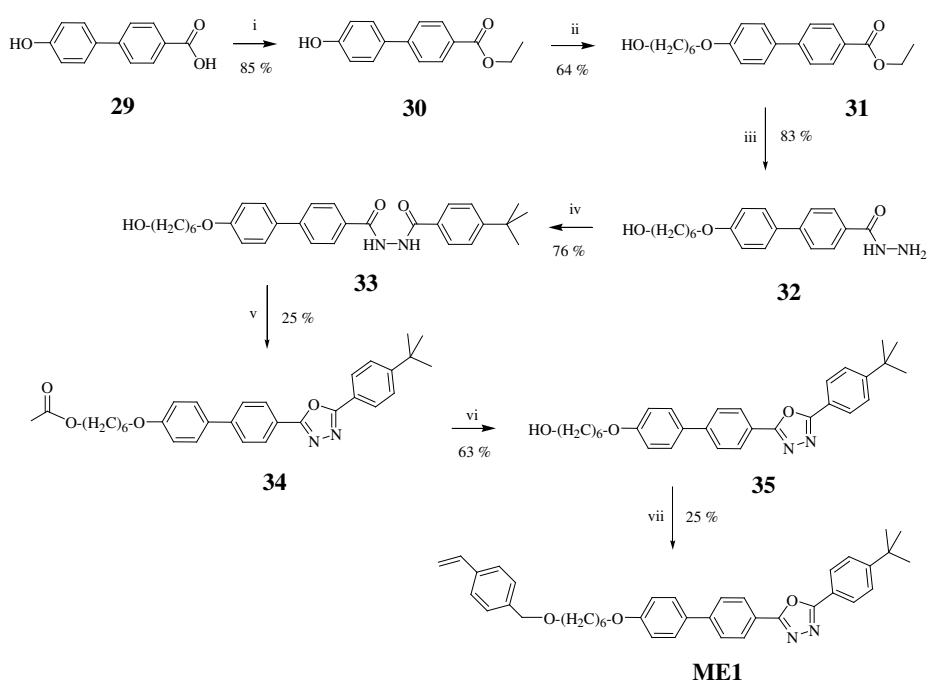
Um ein Lochtransportmonomer mit einem Hexyl-Spacer zwischen der Styrylfunktionalität und dem Triarylamin zu realisieren, wird auf (4-Bromphenyl)-di-*p*-tolyl-amin **25** als Ausgangsstoff zurückgegriffen. Der beschriebene zweistufige Synthesepfad ist in Abbildung 19 schematisiert. Der freie Alkohol **27** ist in zwei aufeinander folgenden Teilschritten in einer Ausbeute von 81 % zugänglich. Sequenziell erfolgt zuerst ein Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Tetrahydrofuran bei -78 °C. Anschließend wird die lithiierte Zwischenstufe *in situ* mit 6-Bromhexanol umgesetzt, dessen Hydroxyfunktionalität in einem vorangegangenen Syntheseschritt mit 3,4-Dihydropyran geschützt wurde (**26**). Mit 2 *N* Salzsäure in Tetrahydrofuran kann nachfolgend der Tetrahydropyranylether sauer hydrolysiert und so der primäre Alkohol **27** erhalten werden. Anschließende WILLIAMSON-Ethersynthese mit elementarem Natrium und zuvor über Kieselgel gereinigtem technischen 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol in Tetrahydrofuran ergibt in einer Ausbeute von 61 % den vinylfunktionalisierten monomeren Lochleiter **ML1**. Die Gesamtausbeute dieser Reaktionsabfolge beläuft sich auf 49 %.



**Abbildung 20** Syntheseroute des Triarylaminmonomers ohne Spacer. Reagenzien und Bedingungen: 1. MePPh<sub>3</sub>Br, THF, 0 °C. 2. *n*-BuLi, 10 min, 0 °C. 3. **28** in THF, RT, 2 h → **ML2**.

Die Einstufensynthese für das Lochleitermonomere ohne Spacer ist in Abbildung 20 dargestellt. Um ein Monomer ohne Spacer mit strukturell gleicher Grundeinheit entsprechend TTA **7** zu realisieren, bietet sich als Ausgangsmaterial *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-aminobenzaldehyd **28** an. Dieses wird in einer WITTIG-Reaktion in Tetrahydrofuran mit dem intermediär gebildeten Phosphonium-Ylid aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und *n*-Butyllithium direkt in das vinylfunktionalisierte Monomer **ML2** in einer Ausbeute von 85 % umgewandelt.

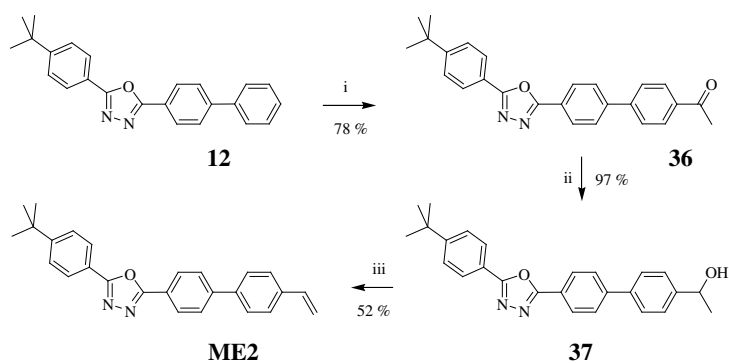
### Elektronentransportmonomere



**Abbildung 21** Syntheseroute des Oxadiazolmonomers mit Spacer. Reagenzien und Bedingungen: i) EtOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 h, 100 °C → **30**. ii) DMF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KJ, Br-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>OH, 3 h, Rückfluss → **31**. iii) 2-Propanol, H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub> x H<sub>2</sub>O, 48 h, Rückfluss → **32**. iv) 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid, Pyridin, 54 h, RT → **33**. v) Ac<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 h, 100 °C → **34**. vi) THF, 1 N NaOH (aq.), 4 h, Rückfluss → **35**. vii) 1. Na, THF, 18 h, 60 °C. 2. 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol, THF, 2 h, 60 °C → **ME1**.

Abbildung 21 zeigt das 7-stufige Syntheschema zur Darstellung des elektronendefizitären Monomers mit Spacer. Eine direkte Anbindung der Alkylgruppe an *tert*-BuPBD **12** konnte nicht durchgeführt werden. Ausgangsstoff der 7-Stufen-Synthese bildet hier die 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäure **29**, die im ersten Syntheseschritt unter Schwefelsäurekatalyse mit Ethanol in einer Ausbeute von 85 % verestert wird. Nachfolgende WILLIAMSON-Ethersynthese mit Kaliumcarbonat, einer katalytischen Menge an Kaliumjodid und 6-Bromhexanol in trockenem *N,N*-Dimethylformamid liefert zu 64 % den primären Alkohol **31**. Das Carbonylhydrazid **32** wird aus der Umsetzung von **31** mit Hydrazinhydrat in 2-Propanol unter

Rückfluss in 83 % erhalten. Amidierung des Carbonylhydrazids mit 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid im vierten Syntheseschritt ergibt das Diacylhydrazin-Derivat **33** in einer Ausbeute von 76 %. Die sich anschließende dehydrierende Cyclisierung von **33** mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei 100 °C führt in 25 % zu dem Oxadiazolderivat **34**, von dem in der darauf folgenden Reaktionsstufe mit 1 *N* Natronlauge die Alkoholschutzgruppe in 63 % entfernt wird. Die letzte Umsetzung zur Zielverbindung besteht in einer Veretherung des primären Alkohols **35** nach WILLIAMSON mit elementarem Natrium und zuvor über Kieselgel gereinigtem technischen 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol in trockenem Tetrahydrofuran. Die Reaktion liefert in einer Ausbeute von 25 % den gewünschten vinylfunktionalisierten monomeren Elektronenleiter **ME1** mit dem Hexyl-Spacer. Die Gesamtausbeute dieser 7-stufigen Reaktionsabfolge beträgt lediglich 1,4 %.

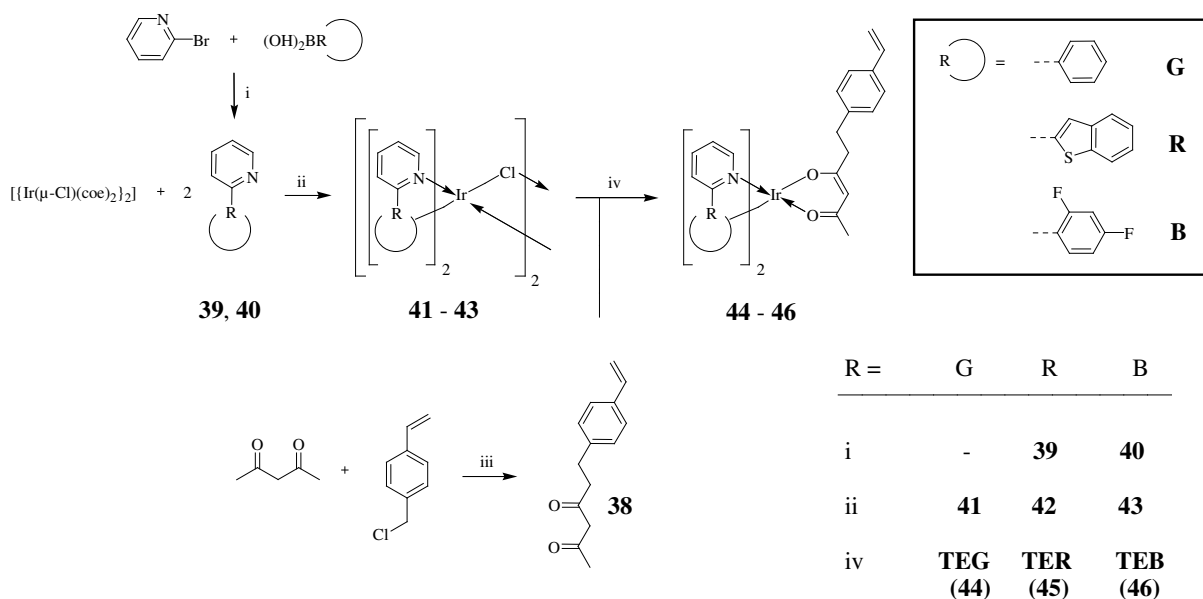


**Abbildung 22** Syntheseroute des Oxadiazolmonomers ohne Spacer. Reagenzien und Bedingungen: i) AlCl<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCl, Rückfluss, 5 h → **36**. ii) NaBH<sub>4</sub>, EtOH, RT, 5 h → **37**. iii) p-TSS, Toluol, Rückfluss, 5 h → **ME2**.

Zur Darstellung des Elektronentransportmonomers ohne Spacer auf Basis der *tert*-BuPBD-Grundstruktur **12** wird auf eine bekannte Synthesestrategie, beruhend auf Arbeiten von BOINTEAU *et al.*, zurückgegriffen.<sup>[129]</sup> Diese Syntheseroute ist in Abbildung 22 dargestellt. Erster Syntheseschritt ist die Einführung einer Acetylfunktionalität in **12** durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid in Dichlormethan in einer Ausbeute von 78 %. Das Biphenyl weist in 4-Position noch ausreichenden Elektronenüberschuß auf, so dass durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung eine Acylfunktionalität ohne die Hilfe besonderer Katalysatoren substituierbar ist. Anschließende Reduktion mittels Natriumborhydrid in Ethanol ergibt den sekundären Alkohol **37** in 97 %. Dieser wird unter Säurekatalyse durch azeotrope Destillation mit Toluol, in einer Ausbeute von 52 %, zu dem vinylfunktionalisierten monomeren Elektronenleiter **ME2** dehydratisiert. Die Gesamtausbeute dieser Reaktionsabfolge liegt bei 40 %.

## Phosphoreszente Emmitter

Die Synthesestrategie der phosphoreszenten heteroleptischen Iridium(III)-Komplexe mit polymerisierbarer Styrolfunktionalität ist in Abbildung 23 gezeigt. Die Darstellung des polymerisationsfähigen Sättigungsliganden **38** erfolgt aus Pentan-2,4-dion und 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol. Hierzu wird bei 0 °C eine doppelt molare Menge an Natriumhydrid mit Hexamethylphosphorsäuretriamid in trockenem Tetrahydrofuran eingesetzt, zu der das Pentan-2,4-dion getropft wird. Durch die relativ schwache Base entsteht thermodynamisch kontrolliert das doppelt deprotonierte Acetylacetonat, das Di-Enolat des Pentan-2,4-dions. Die anschließend eingesetzte starke Base (*n*-Butyllithium) führt schließlich zur Deprotonierung einer der beiden endständigen Methylgruppen des Acetylacetonats. Dieses erzeugte primäre Carbanion, mit einer Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindung zum Lithiumion, reagiert in einer bimolekularen nukleophilen Substitution mit zuvor über Kieselgel gereinigtem technischem 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol in Ausbeuten von 79 % zu dem gewünschten Zielprodukt **38**.



**Abbildung 23** Reaktionsschema für die Darstellung der phosphoreszenten Emmitter mit polymerisationsfähigen Sättigungsliganden (G: grün, R: rot, B: blau). Reagenzien und Bedingungen: i) THF, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq.), 60 °C, 16 h. ii) Toluol, 1 h, Rückfluss. iii) 1. THF, NaH, HMPT, 0 °C, acac, 20 min; 2. *n*-BuLi, 0 °C, 20 min; 3. 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol, RT, 20 min. iv) AgOTf, Aceton, 1 h, Rückfluss.

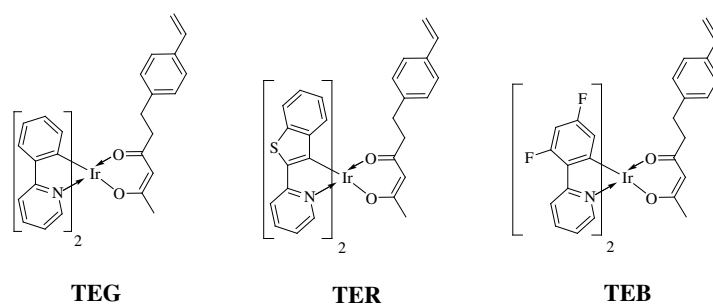
Die cyclometallisierenden Liganden btp **39** und F<sub>2</sub>ppy **40** (siehe Abbildung 23 (i)) können durch SUZUKI-Reaktion, aus 2-Brompyridin und den entsprechenden Boronsäurederivaten mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0) in Tetrahydrofuran und 1 N Natriumcarbonatlösung, in Ausbeuten von ca. 80 % synthetisiert werden. Die polymerisierbaren Komplexe



sind in einer 2-Stufen-Synthese zugänglich, die am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilian-Universität München durchgeführt wurde. In der ersten Stufe wird durch den Austausch der 1,5-Cyclooctadien-Liganden des Komplexes  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  ein dichlorverbrücktes Iridium-Komplex-Dimer, mit den entsprechenden zwei cyclometallierenden Liganden an den beiden Metallzentralatomen, erhalten. In der anschließenden Umsetzung mit Silbertrifluoracetat in Aceton und dem funktionalisierten Acetylacetonat-Sättigungsliganden **38**, entstehen die polymerisationsfähigen Iridium-Komplexe **TEG**, **TER** und **TEB**, deren chemische Strukturen in Abbildung 24 dargestellt sind. Die Produktausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2** Ausbeuten der Liganden- und Emittersynthesen.

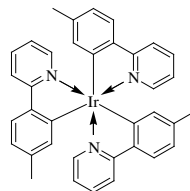
	<b>TEG</b>	<b>TER</b>	<b>TEB</b>
Reaktion (vgl. Abbildung 23)		Ausbeute in %	
i	-	78	80
ii	92	84	74
iii	79	79	79
iv	78	58	68
Gesamt	57	30	32



**Abbildung 24** Strukturen der dargestellten phosphoreszenten Emitter **TEG**, **TER** und **TEB**.

### 4.1.2 Polymere

Durch Kombination der vorgestellten Ladungstransport- und Emittermonomere werden Polymere mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen synthetisiert. Die Polymerisationen erfolgen dabei als freie radikalische Copolymerisationen. Bei allen Synthesen soll ein molares Monomerverhältnis zwischen Elektronen- und Lochleitereinheit von 2:1 verwendet werden. Dieses Verhältnis erwies sich in vorangegangenen Untersuchungen in einer PLED als optimaler Kompromiss zwischen erreichbarer Effizienz und Leuchtdichte: Hierfür wurden zuvor mit den verdampfbaren Molekülen *tert*-BuTPD **12**, TPD **10** und Ir(2-(4-tolyl)pyridinato)<sub>3</sub> [Ir(Me-ppy)<sub>3</sub>] **47** (Abbildung 25) molekular dotierte PLEDs in PS als Matrixmaterial aufgebaut. Ausgehend von dem molaren Verhältnis 2:1 konnte bei steigender Konzentration des Lochleiters eine Effizienzerhöhung neben einer Erniedrigung der Helligkeit und durch eine Steigerung des Elektronenleiteranteils ein helleres Bauteil realisiert werden; die Effizienz zeigte hier allerdings ein Maximum. Aus diesen Untersuchungen lässt sich dieses optimale Verhältnis von 2:1 Elektronen- zu Lochleiter als ein Kompromiss ableiten, der für die im Folgenden dargestellten Terpolymere die Grundlage des Ladungsträgerverhältnisses bilden soll. Die für die hier diskutierten Makromoleküle eingesetzte Emitterkonzentration beträgt stets 7,4 Masse-% hinsichtlich der gewählten Masse an Ladungstransportmaterialien. Auch diese Konzentration stellt durch die vorangegangenen grundlegenden Versuche mit den Molekülen niedriger Molmasse in PS den optimalen Wert dar. Wird die Masse an phosphoreszentem Dotierstoff zu hoch gewählt, so kommt es vermehrt zu Triplett-Triplett-Annihilation. Die Polymerisation erfolgt in einer mit Stickstoff gefluteten Glove-Box. Monomerkonzentrationen von 100 g l<sup>-1</sup> und Initiatorkonzentrationen (*N,N*-Azobisisobutyronitril) von 2 mol-% in frisch destilliertem Tetrahydrofuran werden bei jeder Polymerisation eingehalten.

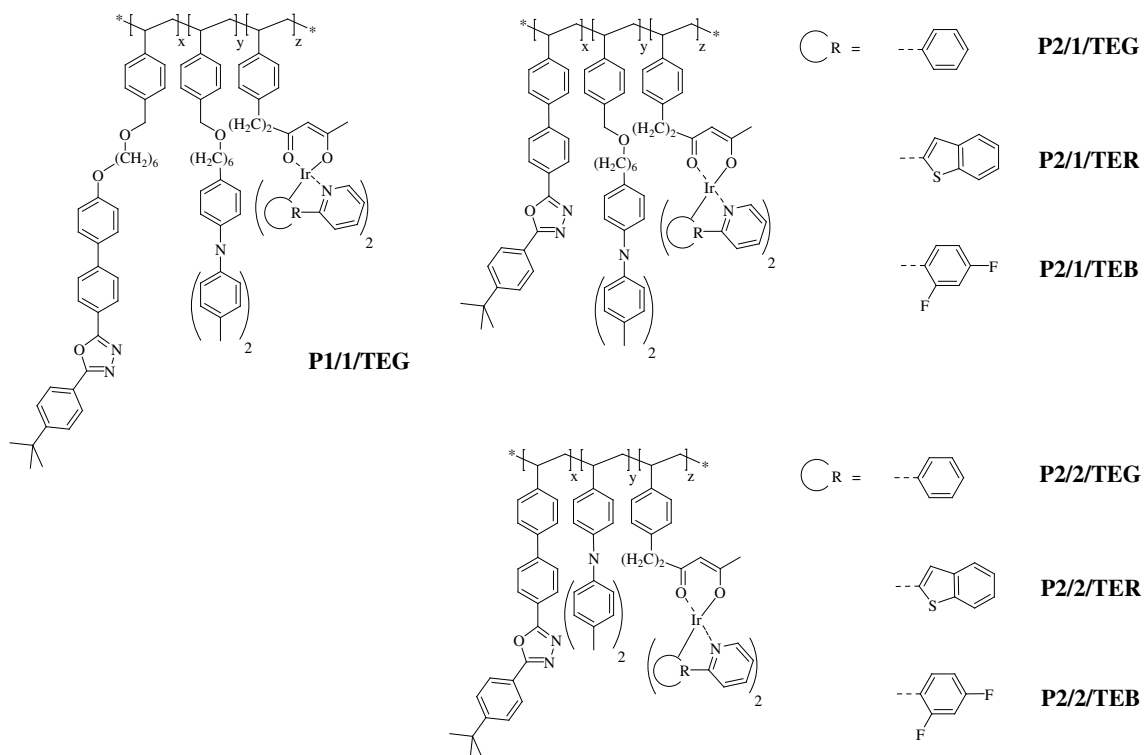


**47**

**Abbildung 25** Triplett-emitter Ir(2-(4-tolyl)pyridinato)<sub>3</sub> [Ir(Me-ppy)<sub>3</sub>] **47**.

## Polymeranalytik

Aus dem beschriebenen Monomerbaukasten, auf Basis des Triarylamins mit Elektronenüberschußcharakter (**ML1** und **ML2**) und der elektronendefizitären Oxadiazolderivate (**ME1** und **ME2**) sowie den drei synthetisierten phosphoreszenten Emittern (**TEG**, **TER** und **TEB**), werden 7 unterschiedliche Terpolymere dargestellt. Eine Übersicht über Struktur und Zusammensetzung der synthetisierten Polymere findet sich in Tabelle 3 und in Abbildung 26. Die Emissionscharakteristika der Terpolymere bei optischer wie elektrischer Anregung sind durch die drei kovalent eingebundenen phosphoreszenten Iridium(III)-Komplexe vorgegeben.



**Abbildung 26** Dargestellte Terpolymere mit phosphoreszenten RGB-Emittlern und ladungstransportierenden Seitengruppen mit beziehungsweise ohne Spacer.

**Tabelle 3** Übersicht über die Zusammensetzung der dargestellten Terpolymere (vgl. Abbildung 26, x Elektronenleiter, y Lochleiter, z Triplettemitter).

Polymer		P1/1/TEG	P2/1/TEG	P2/1/TER	P2/1/TEB	P2/2/TEG	P2/2/TER	P2/2/TEB
Monomer 1	x	ME1	ME2	ME2	ME2	ME2	ME2	ME2
Monomer 2	y	ML1	ML1	ML1	ML1	ML2	ML2	ML2
Monomer 3	z	TEG	TEG	TER	TEB	TEG	TER	TEB

Die Nomenklatur der Makromoleküle folgt der Regel: Polymer(Elektronenleiter/Lochleiter/Emitter). Das grün emittierende Polymer **P1/1/TEG** ist demnach das statistische Terpolymer aus dem monomeren Elektronenleiter **ME1** mit Spacer, dem monomeren Lochleiter **ML1** mit

Spacer und dem grünen Triplettemitter **TEG**. Zusätzlich erfolgt die Synthese von drei Polymeren mit unterschiedlichen Emittlern, bei denen nur der Lochleiter durch einen Spacer an das Makromolekül gekoppelt wird (Monomer **ML1**), der Elektronenleiter jedoch direkt an die Polymerkette angebunden ist (Monomer **ME2**). Diese sind das grün emittierende **P2/1/TEG**, das rot emittierende **P2/1/TER** beziehungsweise **P2/1/TEB**, mit blau-grünem Emissionsmaximum. Bei den grün (**P2/2/TEG**), rot (**P2/2/TER**) beziehungsweise blau-grün (**P2/2/TEB**) emittierenden Polymeren sind hingegen beide Ladungstransporteinheiten ohne Spacer direkt an der Polymerkette fixiert (**ME2** und **ML2**).

In Tabelle 4 (Seite 45) sind die molekularen Daten der Polymere zusammengefasst. Im Einzelnen sind neben den Ausbeuten der Polymerisationsreaktionen auch die molaren Zusammensetzungen, die zahlen- sowie massenmittleren Molmassen, die Molmassenverteilungen und die Glastemperaturen angegeben. Da den beiden Ladungstransporteinheiten klar separierte Banden im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zugewiesen werden können, ist es möglich, dieses Verhältnis beider Banden zur Bestimmung der Zusammensetzung der Copolymere zu nutzen. Für die unterschiedlichen Makromoleküle ist das Vorgehen im Folgenden beschrieben. Im Fall von **P1/1/TEG** ist das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum auf das  $\text{CH}_2\text{-O}$ -Biphenyl-Signal des Elektronenleiters (etwa 3,9 ppm) normiert. Eine Korrelation mit der separierten  $\text{CH}_2$ -Bande der Hexylkette, die sich direkt am aromatischen Amin des Lochleiterbausteins **ML1** befindet (etwa 2,50 ppm), ergibt das im Polymer erhaltene Co-Monomerverhältnis (vgl. Anhang Abbildung A-36). Bei den Polymeren **P2/1/TEG**, **P2/1/TER** und **P2/1/TEB** wird auf das Signal der beiden Protonen der Methylgruppe der aliphatischen Etherfunktion des Lochleiters normiert (3,3 ppm). Vom Gesamtintegral der aromatischen Signale wird der aromatische Anteil, der vom Lochleiter stammt (16 Protonen) abgezogen (vgl. Anhang Abbildung A-37). So wird entsprechend der Anteil erhalten, der von den aromatischen Protonen des Elektronenleiters stammt (12 Protonen). Im Fall von **P2/2/TEG**, **P2/2/TER** beziehungsweise **P2/2/TEB** ohne Spacer wird auf die drei Protonen des Toly- $\text{CH}_3$ -Substituenten des Lochleiters **ME1** normiert (2,1 ppm). Ein Mittelwert aus den separierten Protonensignalen der *tert*-Butyl-Gruppe des Elektronenleiters und dem Integral der aromatischen Signale (von dem die 12 Protonensignale des Lochleiters abgezogen wurden) ergibt das vorliegende Verhältnis beider Co-Monomere (vgl. Anhang Abbildung A-38). Der geringe Emitteranteil in den Terpolymeren wurde bei diesen Betrachtungen vernachlässigt.

Auffällig ist, dass die Polymere, die aus strukturell ähnlichen Monomeren aufgebaut sind, das vorgelegte Co-Monomerverhältnis im Polymer vergleichsweise exakt wiedergeben. **P1/1/TEG** (mit Spacern an beiden Ladungstransportmonomeren) zeigt mit einem Verhältnis

von 0,63 : 0,37 annähernd das anvisierte 2:1-Verhältnis von Elektronen- zu Lochleiter. Ähnlich verhält es sich bei **P2/2/TEG**, **P2/2/TER** und **P2/2/TEB**, die aus den Monomeren ohne Spacer aufgebaut sind. Die Makromoleküle repräsentieren mit 0,33 : 0,67 exakt das vorgelegte Co-Monomerverhältnis. Werden demgegenüber **P2/1/TEG**, **P2/1/TER** und **P2/1/TEB** verglichen, bei denen nur jeweils ein Monomer mit Spacer versehen ist, so wird ein Verhältnis von nahezu 3:1 beider Co-Monomere gefunden. Das Monomer ohne Spacer - in diesem Fall der Elektronenleiter **ME2** - wird also geringfügig bevorzugt in das Makromolekül eingebaut. Dies deutet darauf hin, dass die Copolymerisationsparameter beider Monomere unterschiedlich sind. **ME2** hat demnach im direkten Vergleich zu **ML1** einen etwas höheren Copolymerisationsparameter. Eine Erklärung dieser Beobachtung ist in den chemischen Strukturen beider Monomere zu suchen. Die Reaktivität von Monomeren beruht bei radikalischer Polymerisation grundsätzlich auf zwei Eigenschaften: ihrer Polarität und ihrer Resonanzstabilität. **ME2** besitzt eine direkte Anbindung der Vinylfunktionalität an das konjugierte Oxadiazol-Biphenylsystem. Die Elektronendichte der Vinylfunktion ist in diesem Falle geringfügig minimiert. Wäre der Unterschied in der Zusammensetzung der Polymere alleine in den Polaritäten der Monomere zu finden, so müsste dieser Effekt allerdings bei den Terpolymeren aus **ME2** und **ML2** noch stärker ausgeprägt sein. Ist die Vinylfunktionalität von **ME2** vergleichsweise elektronenarm, so ist sie in **ML2** vergleichsweise elektronenreich und die Polaritätsunterschiede sind dementsprechend noch höher. Der Polaritätseffekt hat jedoch keinen großen Einfluss, da bei **P2/2/TEG**, **P2/2/TER** und **P2/2/TEB** beide Monomere ohne Spacer gleich wahrscheinlich in die Polymerkette eingebaut werden. Eine weitere Erklärung unterschiedlicher Polymerisationsverhalten ist in der Resonanzstabilität von Monomeren und den intermediären Polymerradikalen zu finden. Dies bedeutet, dass Monomere entsprechend bevorzugt miteinander copolymerisieren, wenn sich deren Resonanzstabilisierungsenergien möglichst nicht unterscheiden. Allgemein ist der beobachtete Effekt unterschiedlicher Polymerisationsverhalten jedoch nicht sehr ausgeprägt.

Die Konzentration der kovalent eingebundenen Iridium-Komplexe in den Polymeren mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie zu bestimmen, ist nicht möglich. Dies liegt hauptsächlich an der geringen molaren Konzentration der Emitter und der damit einhergehenden Überlagerung der sehr breiten polymeren Signale zu den wenig intensiven Emittersignalen. Daher werden die synthetisierten Polymere einem sauren Aufschluss aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Perchlorsäure im Mikrowellenreaktor unterzogen. Anschließend ist der Iridium-Anteil durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) messbar. Die Analysen zeigen, dass die erhaltenen Emitterkonzentrationen in den

Polymeren weitestgehend unbeeinflusst von der chemischen Struktur der Emitter und damit ihrer Liganden sind.

Interessant ist die Frage nach dem Einfluss der Spacer auf die Emitterkonzentrationen in den Makromolekülen. Durch Verwendung abstandsgebundener Co-Monomere ist die angestrebten Emitterkonzentrationen in den Polymeren besser wiedergegeben. In **P1/1/TEG** mit den beiden abstandsgebundenen Ladungstransportmonomeren sind ca. 85 % der anvisierten Menge an phosphoreszente Dotierstoff kovalent in die Polymerkette eingebunden. Die Emitterkonzentration ist hingegen mit 70 % in den Fällen am geringsten, in denen die aktiven Elemente eine direkte Anbindung an das Polymerrückgrat erfahren. Eine Erklärung ist auch hier wieder in der unterschiedlichen Resonanzstabilität der eingesetzten Monomere und der intermediären Polymerradikale zu finden.

Die molaren Massen und die Molmassenverteilungen der Terpolymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie erhalten (Tabelle 4). Der Einsatz von Spacern hat einen gewissen Einfluss auf die erzielbaren molaren Massen der Makromoleküle. Wird die Reihe der grün emittierenden Polymere betrachtet, so ist für **P1/1/TEG** mit den beiden abstandsfixierten Ladungstransportmonomeren, die geringste Molmasse detektiert. **P2/1/TEG**, mit nur einem Spacer am Lochleiter, zeigt bereits etwas höhere zahlen- und gewichtsmittlere Molmassen.  $M_w$  und  $M_n$  werden durch einen gänzlichen Verzicht auf Spacer wie in **P2/2/TEG** noch erhöht, die Polydispersität ist in diesem Falle geringfügig verbreitert. Dieses Ergebnis kann ebenfalls für die mit den beiden anderen Emittern (**TER** bzw. **TEB**) versehenen Makromoleküle gefunden werden. Es bleibt demnach festzuhalten, dass der Verzicht auf Spacer scheinbar höhere Molmassen und höhere Polydispersitäten impliziert. Dieses Verhalten kann teilweise durch die resultierenden makromolekularen Strukturen erklärt werden. Die Gelpermeationschromatographie beruht auf einer Kalibrierung mit Polystyren, das auf Grund seiner Struktur und der Flexibilität der Hauptkette in verdünnter Lösung eines Lösemittels eine bestimmte Knäueldimension aufweist. Werden nun sterisch sehr anspruchsvolle Seitengruppen an die aromatischen Strukturen des Polystyrens gebunden, so ist mit völlig anderen Knäueldimensionen und unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel bei gleichen Polymerisationsgraden zu rechnen. Durch die Verwendung von Spacern werden zwischen der polymeren Hauptkette und den aktiven Seitengruppen Freiräume geboten, in die Lösemittelmoleküle diffundieren können. Dadurch kann eine scheinbar höhere Molmasse zustande kommen.

**Tabelle 4** Überblick über Zusammensetzung, Molmassenverteilung und Glasstemperaturen der Terpolymere.

<b>Terpolymer</b>	<b>P1/1/TEG</b>	<b>P2/1/TEG</b>	<b>P2/1/TER</b>	<b>P2/1/TEB</b>	<b>P2/2/TEG</b>	<b>P2/2/TER</b>	<b>P2/2/TEB</b>
Monomer 1 (x)	ME1	ME2	ME2	ME2	ME2	ME2	ME2
Monomer 2 (y)	ML1	ML1	ML1	ML1	ML2	ML2	ML2
Monomer 3 (z)	TEG	TEG	TER	TEB	TEG	TER	TEB
Ausbeute	in %	66	69	67	74	73	71
Zusammensetzung	x <sup>a</sup>	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,65
in mol <sup>-1</sup> %	x <sup>b</sup>	0,60	0,73	0,68	0,67	0,66	0,66
	y <sup>a</sup>	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
	y <sup>b</sup>	0,35	0,23	0,28	0,29	0,32	0,32
	z <sup>a</sup>	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
	z <sup>c</sup>	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02
Molmasse <sup>d</sup>	M <sub>n</sub>	23	27	30	27	22	28
in 10 <sup>3</sup> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub>	41	58	61	56	61	68
	PDI	1,8	2,1	2,1	2,1	2,8	2,4
Glastemperatur T <sub>g</sub> <sup>e</sup>	in °C	78	140	137	125	194	197

a: vorgelegtes Monomerverhältnis; b: aus <sup>1</sup>H NMR-Integralen berechnet; c: aus dem Iridium-Gehalt (ICP-OES) berechnet; d: GPC in THF mit PS-Standards; e: DSC.

Mit dem Einsatz von Spacern wird vor allem hinsichtlich der Lage der bestimmten Glasstufen eine Abhängigkeit gefunden. Wie zu erwarten liegt der Glasübergang von **P1/1/TEG** mit zwei abstandsfixierten Monomeren sehr tief bei nur 78 °C. Zum Vergleich zeigt ein unsubstituiertes PS eine Glasstufe von annähernd 100 °C.<sup>[130]</sup> Der Glasübergang steigt jedoch an, sobald die Monomere eine direkte Anbindung an das Polymerrückgrat erfahren. Wird wieder die Reihe der grünen Polymere betrachtet (**P1/1/TEG**, **P2/1/TEG** und **P2/2/TEG**), so liegt für **P1/1/TEG**, aus den beiden abstandsfixierten Ladungstransportmonomeren, die angesprochene Glasstufe bei 78 °C. Für **P2/1/TEG**, mit einem Spacer am Lochleiter, konnte ein Glasübergang bei 140 °C gefunden werden. Gemäß den 73 mol-% Elektronenleiter bedeutet dies einen Anstieg der Glasstufe um 62 K. Wird nun auch bei der kovalenten Anbindung des Lochleiters wie in **P2/2/TEG** auf den Spacer verzichtet, so ist der Glasübergang um weitere 54 K auf eine Temperatur von 194 °C angehoben. Die Einführung von Spacern sorgt für eine höhere Flexibilität der aktiven Seitengruppen am Polymerrückgrat. Diese Flexibilitätserhöhung führt zu einer Erniedrigung der Glastemperatur und die verwendeten Alkylseitenketten bewirken, wie zu erwarten, eine Plastifizierung des Polymere, also eine Art innerer Weichmachung. Für den vorgesehenen Einsatz der Polymere in PLEDs sollten deren Glasübergänge über der Betriebstemperatur der PLEDs liegen. Bei dem Betrieb der Bauteile können lokal durchaus Temperaturen von 100 °C in der aktiven Schicht erreicht werden. Durch die niedrige Glastemperatur von **P1/1/TEG** (78 °C) ist damit während des Betriebs der PLED mit merklichen Diffusionsprozessen zu rechnen. Diese möglichen Diffusionsprozesse sind bei einer Glasstufe von zum Beispiel 140 °C für **P2/1/TEG** demgegenüber weitestgehend unterbunden.

## Spektroskopische Eigenschaften

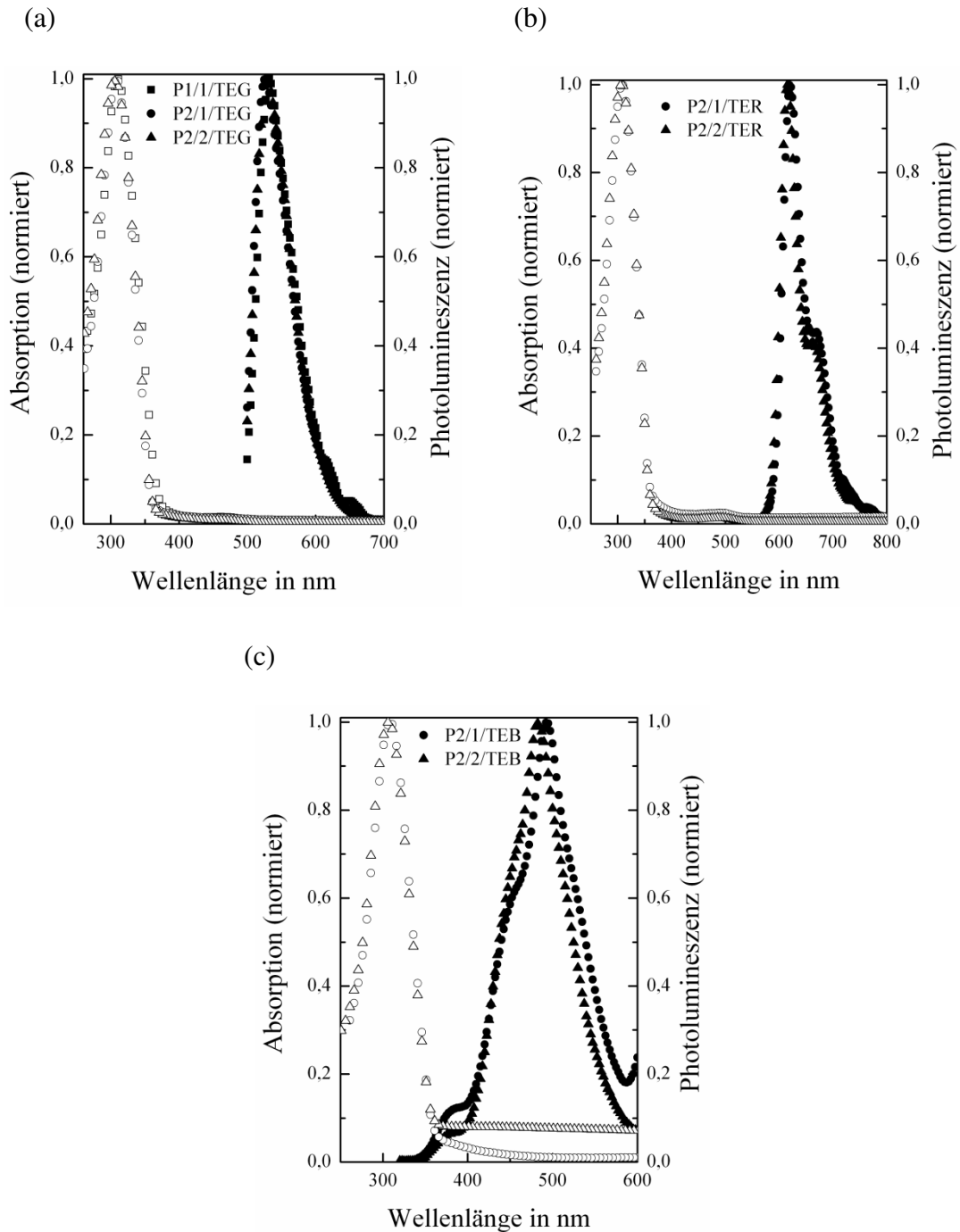
In Abbildung 27 (Seite 48) und Tabelle 5 (Seite 48) ist das optische Verhalten der synthetisierten Polymere mit und ohne Spacer dargestellt. Die Absorptionsspektren sind für alle Polymere unabhängig vom jeweiligen Emitter. Dies ist damit zu erklären, dass alle Makromoleküle ein identisches Matrixsystem repräsentieren, welches für die Lage der bestimmten Absorptionsmaxima verantwortlich zeichnet. Die Absorptionsmaxima werden für alle Systeme bei etwa 307 nm gefunden, was ebenfalls den Absorptionsmaxima der strukturähnlichen verdampfbaren Matrixmoleküle beziehungsweise Polymeren entspricht und hauptsächlich den  $\pi$ - $\pi^*$  Übergängen zuzuordnen ist.<sup>[131,132]</sup> Bei der Anregung von Iridium-



Komplexen sind 4 Übergänge für die Absorption verantwortlich: Singulett- und Triplett-Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge ( $^1\text{MLCT}$  bzw.  $^3\text{MLCT}$ ) sowie Singulett- und Triplett-Liganden-Zentrierte-Übergänge ( $^1\text{LC}$  bzw.  $^3\text{LC}$ ). Diese sind jedoch, auf Grund der geringen Emittierkonzentrationen in den Terpolymeren, wenig intensiv und werden zudem durch die  $\pi\text{-}\pi^*$  Übergänge der Matrixmoleküle überlagert.

In Abbildung 27 (a) ist das optische Emissionsverhalten für die Reihe der grün emittierenden Polymere dargestellt. Die Emissionsmaxima liegen für alle drei Polymere weitestgehend unabhängig von der Verwendung eines Spacers bei ca. 530 nm. Das Emissionsmaximum des Triplettemitters  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  **14** in 2-Methyltetrahydrofuranlösung ist mit 516 nm angegeben.<sup>[37]</sup> Eine bathochrome Verschiebung ist charakteristisch für  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen, die durch intermolekulare Überlappung von  $\pi$ -Orbitalen der konjugierten Seitengruppen vor allem im festen Zustand verursacht werden.<sup>[133]</sup> Bei Iridium(III)-Komplexen ist ferner der Übergang von  $^1\text{MLCT}$  nach  $^3\text{LC}$  dafür verantwortlich, den angeregten Triplettzustand im Komplex zu generieren.<sup>[52]</sup> In Abbildung 27 (b) sind die Photolumineszenzspektren der beiden rot emittierenden Polymerfilme **P2/1/TER** und **P2/2/TER** dargestellt. Beide Makromoleküle zeigen, unabhängig von der Verwendung eines Spacers, lokale Maxima beziehungsweise Schultern bei 665 nm. Das Emissionsmaximum des Emitters  $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}$  **18** liegt bei 612 nm in 2-Methyltetrahydrofuranlösung.<sup>[134,135]</sup> In der polymeren Matrix liegt das Emissionsmaximum des Emitters mit etwa 620 nm auf Grund der angesprochenen  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen gering bathochrom verschoben. In Abbildung 27 (c) und Tabelle 5 ist das spektroskopische Verhalten der blau-grün emittierenden Makromoleküle **P2/1/TEB** und **P2/2/TEB** dargestellt. Das Emissionsmaximum von **P2/2/TEB** ohne Spacer liegt bei 483 nm, wobei **P2/1/TEB**, mit dem spacerfunktionalisierten Lochleiter, eine additive Bathochromie von 10 nm aufweist. Zudem wird für beide Polymere eine leichte Schulter bei 465 nm beobachtet. Die Emissionswellenlänge im Maximum von  $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{acac}$  liegt in einer Lösung aus Chloroform bei 476 nm.<sup>[136]</sup> Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass die Emissionswellenlänge des blau-grünen Emitters in der verwendeten Polymermatrix mit Spacer gegenüber der Chloroformmatrix um nahezu 20 nm rotverschoben ist.

Allgemein sind die angestrebten Emissionsfarben der phosphoreszenten Emitter umso besser wiedergegeben, je kompakter sich die Polymermatrix präsentiert. Durch die Verwendung von Spacern in der polymeren Matrix kann generell eine - wenn auch geringe - bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlängen im Vergleich zu den Maxima in Lösung beobachtet werden. Dies ist intermolekularen  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen zuzuschreiben.



**Abbildung 27** ○ UV/vis- und ● Photolumineszenzspektren (Anregungswellenlänge siehe Tabelle 5) von dünnen Filmen der Terpolymere mit und ohne Spacer. (a) Polymere mit **TEG**, (b) Polymere mit **TER**, (c) Polymere mit **TEB**.

**Tabelle 5** UV/vis- und Photolumineszenzmaxima der Terpolymere als dünne Filme.

Terpolymer		P1/1/TEG	P2/1/TEG	P2/1/TER	P2/1/TEB	P2/2/TEG	P2/2/TER	P2/2/TEB
$\lambda_{\max, \text{Abs}}$	in	310	309	308	307	306	307	308
$\lambda_{\max, \text{PL}}$	nm	532 <sup>a</sup>	526 <sup>a</sup>	621 <sup>a</sup>	493 <sup>b</sup>	529 <sup>b</sup>	616 <sup>c</sup>	483 <sup>c</sup>

Anregungswellenlänge: a) 465 nm, b) 495 nm, c) 307 nm, Abs: Absorption, PL: Photolumineszenz.

## Elektrochemische Eigenschaften

Um den möglichen Einfluss der Spacergruppen auf die elektrochemischen Eigenschaften der elektronen- und lochtransportierenden Einheiten der oben vorgestellten Terpolymere einordnen zu können, werden zusätzlich Homo- und Copolymere realisiert und deren Cyclovoltammogramme aufgezeichnet. Die Zusammensetzung dieser Polymere beläuft sich ebenfalls auf ein Verhältnis von 2:1 zwischen Elektronen- und Lochleiter. Eine Übersicht über die dargestellten Strukturen findet sich in Abbildung 28 (Seite 50). Mit der Cyclovoltammetrie lassen sich die Lagen der Grenzorbitale von Molekülen über deren Bestimmung der Oxidations- und Reduktionspotenziale abschätzen, wenn sie gegen Ferrocen gemessen sind. Hierbei wird berücksichtigt, dass das Oxidationspeakpotenzial von Ferrocen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode ( $N_{HE}$ ) bei -4,8 eV liegt. Es können die Gleichungen (1) und (2) für eine Berechnung der Lagen der HOMO- und LUMO-Energieniveaus organischer Moleküle, die in Lösung vermessen sind, aufgestellt werden.<sup>[137]</sup>

$$E^{HOMO} = -(4,8 + E^{ox})eV \quad (1)$$

$$E^{LUMO} = -(4,8 + E^{red})eV \quad (2)$$

Werden die Substanzen als feste Filme untersucht, so ist ein Faktor von 4,4 anstatt der genannten 4,8 zu verwenden.<sup>[138]</sup> Dies ist der Fall, wenn die Energieniveaulagen aus dem Onset der Peakpotenziale abgeschätzt werden. Das Reduktionspeakpotenzial der verwendeten Emitter ist mit dem gewählten Versuchsaufbau nicht bestimmbar, da die Zersetzungsspannung des Elektrolyten Acetonitril/Leitsalz niedriger ist als das Reduktionspotenzial der Emitter. Die abgeschätzten energetischen Lagen der HOMO- beziehungsweise LUMO-Niveaus sind in Tabelle 6 gelistet. Wird der Betrag aus der HOMO-LUMO-Differenz berechnet, so erhält man die sogenannte Bandlücke  $E_g$  der Materialien.

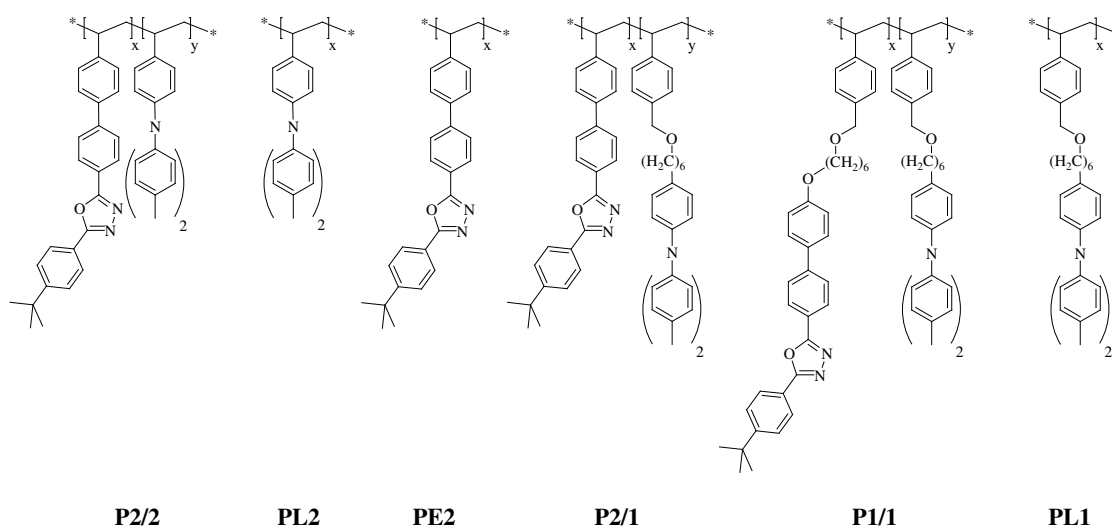
Zuerst sollen die Polymere ohne Spacer im Fokus der Betrachtungen stehen. Dies sind im folgenden das lochleitende Homopolymer **PL2** aus Monomer **ML2** mit Elektronenüberschußcharakter, das elektronenleitende Homopolymer **PE2** aus **ME2** und das bipolare statistische Copolymer **P2/2** aus **ML2** und **ME2**. Schließlich werden die Ergebnisse mit dem grün emittierenden Terpolymer **P2/2/TEG** verglichen. Die aufgezeichneten Cyclovoltammogramme der polymeren Filme sind in Abbildung 29 dargestellt. Abbildung 29 (a) (Seite 51) gibt die Cyclovoltammogramme der beiden Homopolymere wieder, wobei mit Abbildung

29 (b) ein Vergleich des elektrochemischen Verhaltens zwischen einem Co- und einem Terpolymer aufgestellt wird.

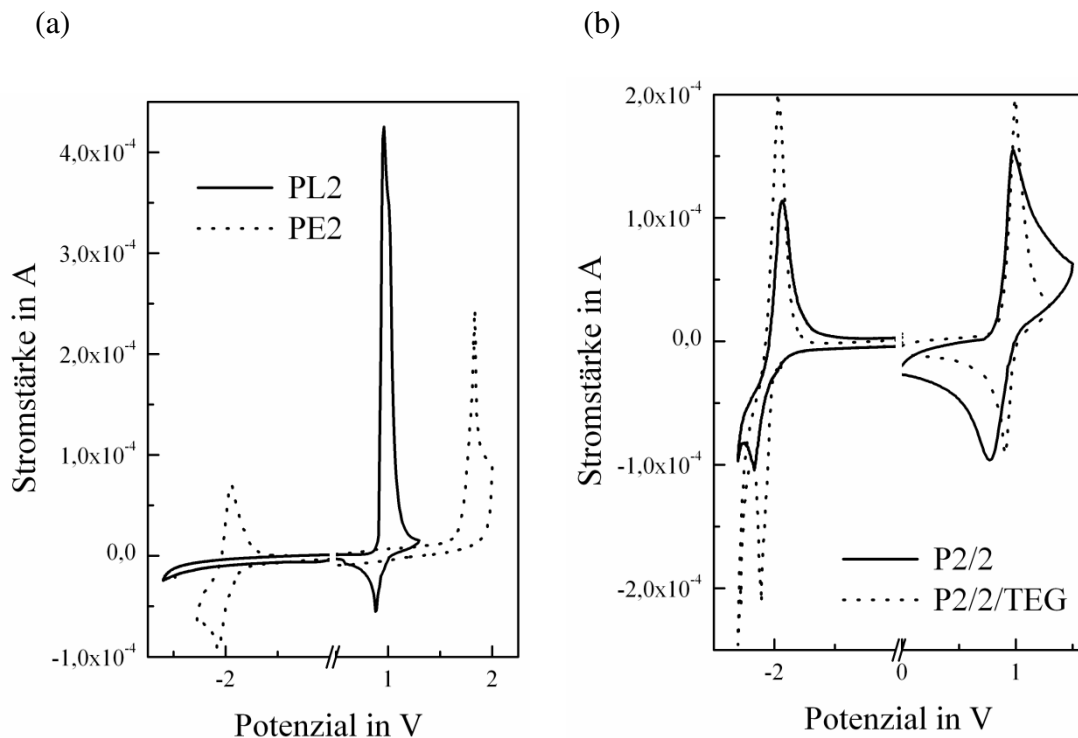
**Tabelle 6** Cyclovoltammetrische Charakteristika der Polymerfilme auf einer Glas-Kohlenstoff- gegen eine Ag/AgCl-Elektrode gemessen, sowie der verwendeten phosphoreszenten Emitter in Lösung (Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s<sup>-1</sup>).

Verbindung	E <sup>red</sup> in V	LUMO in eV	E <sup>ox</sup> in V	HOMO in eV	E <sub>g</sub> <sup>a</sup> in eV
P1/1/TEG	-2,13	-2,3	0,98	-5,4	3,1
P2/1/TEG	-2,19	-2,2	0,97	-5,4	3,2
P2/2/TEG	-2,05	-2,3	1,01	-5,4	3,1
P2/2/TER	-2,04	-2,4	0,92	-5,3	2,9
P2/2/TEB	-2,07	-2,3	1,00	-5,4	3,1
P2/2	-2,17	-2,2	0,97	-5,4	3,2
PL2	-	-	0,96	-5,4	-
PE2	-2,07	-2,3	-	-	-
P2/1	-2,17	-2,2	1,00	-5,4	3,2
P1/1	-1,94	-2,5	1,03	-5,4	2,9
PL1	-	-	1,05	-5,4	-
TEG	-	-	0,87 <sup>b</sup>	-5,7	-
TER	-	-	0,82 <sup>b</sup>	-5,6	-
TEB	-	-	1,19 <sup>b</sup>	-6,0	-

a: E<sub>g</sub> = LUMO - HOMO; b: gemessen in Lösung, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Abbildung 28** Dargestellte Homo- und Copolymere aus den vorgestellten Monomeren mit und ohne Spacer.



**Abbildung 29** Cyclovoltammogramme der Polymerfilme auf einer Glas-Kohlenstoff- gegen eine Ag/AgCl-Elektrode gemessen; (a) Homopolymere **PL2** und **PE2**, (b) bipolares Copolymer **P2/2** und Terpolymer **P2/2/TEG**.

Das lochleitende Homopolymer **PL2** zeigt in oxidativer Richtung nahezu irreversibles Verhalten mit einem Peakpotenzial bei 0,96 V. Die Irreversibilität wird durch das fehlende Rücklaufpotenzial indiziert was bedeutet, dass das erzeugte elektrochemisch gebildete Intermediat instabil ist und in einem anschließenden Zyklus nicht wieder oxidiert werden kann. In reduktiver Richtung ist bis -2,6 V keine Aktivität festzustellen. Dieses Verhalten deckt sich mit dem der Grundstruktur des strukturäquivalenten verdampfbaren Moleküls **TTA 7**: Gemessen in Dichlormethan-Lösung zeigt dieses ein ähnliches Oxidationsverhalten mit einem Peakpotenzial bei 0,93 V.<sup>[139]</sup> In reduktiver Richtung liegt das Peakpotenzial des elektronenleitenden Polymers **PE2** bei -2,07 V. Anodische und kathodische Stromstärke sind nahezu identisch, was auf gute Reversibilität der elektrochemisch induzierten Reduktionsreaktion schließen lässt. Das Peakpotenzial der Re-Oxidation verschiebt sich auf -1,95 V. In Acetonitril-Lösung zeigt das verdampfbare Molekül *tert*-BuPBD **12** eine reversible Reduktionsstufe mit einem Peakpotenzial bei -1,96 V.<sup>[140]</sup> Ein komplett symmetrisches Cyclovoltammogramm, wie dies bei Messungen in Lösung anzutreffen ist, wird in dünnen Polymerfilmen sehr selten beobachtet. Anodische und kathodische Peakpotenziale sowie die Peakform sind hier merklich von Wechselwirkungen und Diffusionsprozessen zwischen elektrischen Ladungen abhängig.<sup>[141]</sup> In oxidativer Richtung ist für **PE2** bis 1,8 V keine Aktivität festzustellen.

In Abbildung 29 (b) sind die elektrochemischen Verhalten des bipolaren Copolymers **P2/2**, aus Elektronen- und Lochleiter, sowie des Terpolymers **P2/2/TEG**, mit zusätzlich kovalent eingebundenem Emitter **TEG**, dargestellt. **P2/2** ist im Gegensatz zu den beiden Homopolymeren gänzlich reversibel reduzierbar, was durch die ausgeglichene Intensität der anodischen und kathodischen Peakpotenziale visualisiert ist. In oxidativer Richtung ist das Peakpotenzial bei 0,97 V lokalisiert, was sehr gut mit dem bestimmten Oxidationspeakpotenzial des Homopolymers **PL2** übereinstimmt. In reduktiver Richtung liegt das Peakpotenzial bei -2,17 V, was einen Anstieg um etwa 100 mV gegenüber dem Reduktionspeakpotenzial des Homopolymers **PE2** (-2,07 V) entspricht. Dies bedeutet, dass sich das Copolymer **P2/2** im Vergleich zu Homopolymer **PE2** schwerer reduzieren lässt. Anodische und kathodische Stromstärke sind dabei nahezu identisch. Das Potenzial der Re-Oxidation verschiebt sich auf -1,94 V. Somit ergibt sich eine weitestgehend erhalten gebliebene Energieniveaulage des Copolymers im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren.

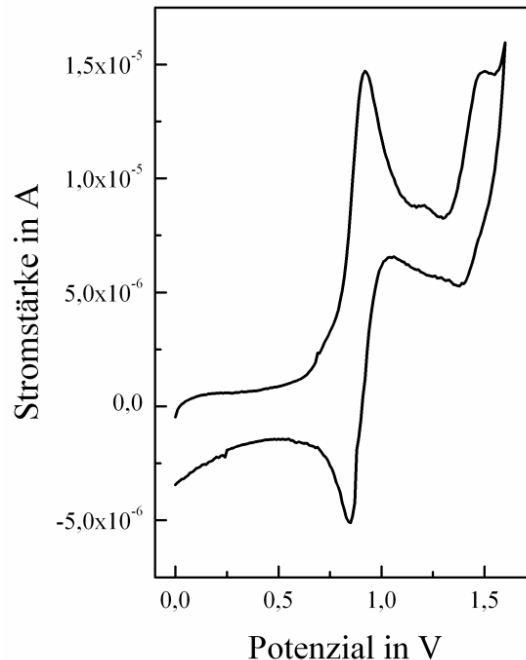
Das Terpolymer **P2/2/TEG** zeigt in direktem Vergleich nur ein quasireversibles Oxidationsverhalten, mit einem anodischen Peakpotenzial bei 1,00 V. Das Reduktionsverhalten von **P2/2/TEG** ist hingegen reversibel, was durch die annähernd gleiche Stärke des anodischen und kathodischen Spitzenstromes gekennzeichnet ist. Das Peakpotenzial der Reduktion ist bei -2,07 V lokalisiert und befindet sich damit im Bereich des Homopolymers **PE2**.

Um das quasi-reversible Oxidationsverhalten des Terpolymers **P2/2/TEG** näher zu interpretieren, ist das elektrochemische Verhalten des Emittermonomers interessant (Abbildung 30). Auf Grund der guten Löslichkeit des Emitters in dem verwendeten Elektrolyten Acetonitril/Leitsalz wird eine Messung in Lösung möglich. In oxidativer Richtung weist der grün phosphoreszente Iridium-Komplex **TEG** zwei Halbstufenpotenziale auf, was für eine mehrfache Abgabe von Elektronen oder eine Folgereaktion des ersten elektrochemisch erzeugten Intermediates spricht. Das formal messbare Halbstufenpotenzial entspricht dabei dem Mittelwert der beiden Standardpotenziale nach Gleichung (3).<sup>[142]</sup>

$$E_{\frac{1}{2}} = (E_1^o + E_2^o)/2 \quad (3)$$

Das erste Halbstufenpotenzial ist bei 0,87 V und das zweite bei 1,43 V lokalisiert. Die erste Oxidationsstufe von **TEG** fällt also nahezu in den Bereich, in dem die aktiven Seitengruppen des elektronenleitenden Homopolymers **PE2** selbst elektrochemische Aktivität zeigen. Durch die Tatsache, dass bei Terpolymer **P2/2/TEG** im Vergleich zu Copolymer **P2/2** keine absolute

Reversibilität festgestellt werden kann, ist ferner durch die Einführung des kovalent gebundenen phosphoreszenten Dotierstoffes mit oxidativen Folgereaktionen zwischen dem Emitter und einem der beiden ladungstransportierenden Strukturelemente zu rechnen.

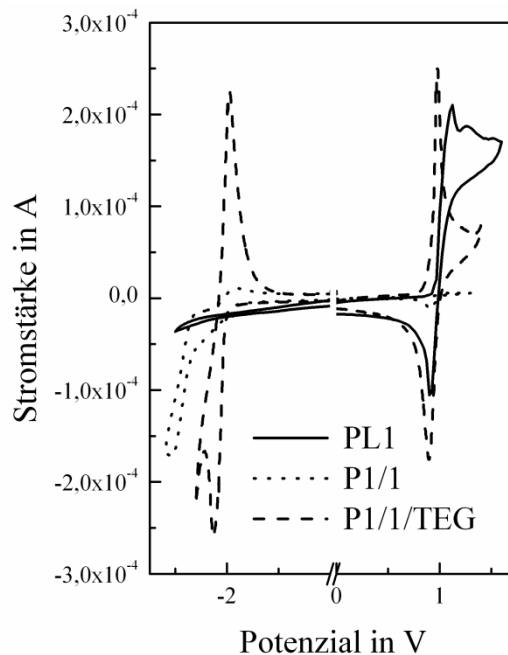


**Abbildung 30** Cyclovoltammogramm des grünen Emitters **TEG** in einer Lösung aus Acetonitril/0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  gegen eine Ag/AgCl-Elektrode.

Als Ergebnis der cyclovoltammetrischen Untersuchung der Polymere mit direkter Anbindung der Seitengruppen an das Rückgrat bleibt demnach festzuhalten, dass sich vor allem das Oxidationsverhalten der lochleitenden Einheit ändert. Für das Homopolymer wurde eine irreversible Oxidationsstufe gefunden, das bipolare Copolymer zeigt reversibles elektrochemisches Verhalten und das grün emittierende Terpolymer schließlich quasi-reversibles Oxidationsverhalten. Im Folgenden soll nun die Frage geklärt werden, ob diese Aussage allgemein auch auf die Polymere mit den Spacern übertragen werden kann.

In Abbildung 31 sind die Cyclovoltammogramme der Makromoleküle mit Spacern dargestellt. **PL1** ist das Homopolymer aus **ML1**, weist also Spacer an den lochleitenden Repetiereinheiten auf. **P1/1** ist das bipolare Copolymer aus **ML1** und **ME1** mit Spacern zwischen der Polymerhauptkette und den beiden ladungstransportierenden Seitengruppen. Der Vergleich erfolgt mit dem Terpolymer **P1/1/TEG**. Das lochleitende Homopolymer **PL1** besitzt quasi-reversibles Oxidationsverhalten mit einem Peakpotenzial bei 1,05 V und in reduktiver Richtung keine elektrochemische Aktivität. Das bipolare statistische Copolymer

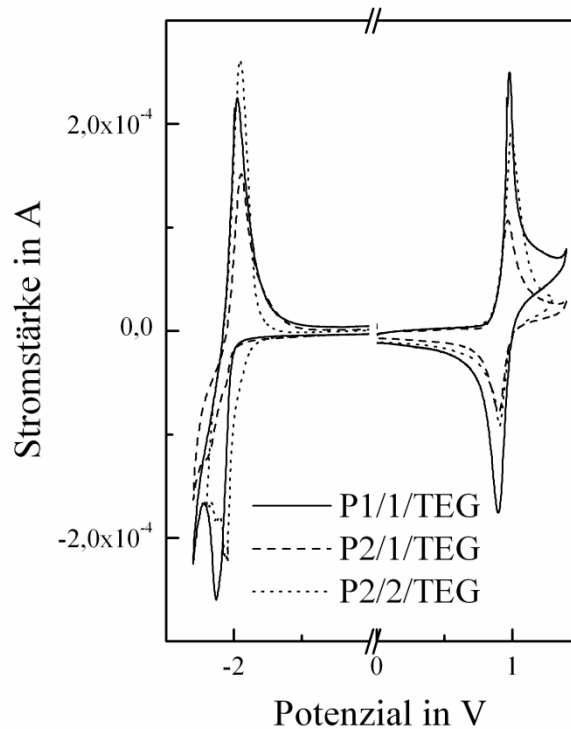
**P1/1** weist ein reversibles Oxidationsverhalten mit einem Peakpotenzial bei 1,03 V sowie ein reversibles Reduktionsverhalten mit einem Peakpotenzial bei -1,94 V auf.



**Abbildung 31** Cyclovoltammogramme des Homopolymers **PL1**, des Copolymers **P1/1** und des Terpolymers **P1/1/TEG** als Film auf einer Glas-Kohlenstoff-Elektrode gemessen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode.

Ein reversibles elektrochemisches Verhalten der Oxidation wird auch für das Terpolymer **P1/1/TEG** gefunden, mit einem Peakpotenzial bei 0,98 V. Das reduktive elektrochemische Verhalten ist, mit einem Spitzenpotenzial bei -2,13 V, ebenfalls reversibel. Bei der Anbindung der aktiven Seitengruppen über Spacer ist damit wie zu erwarten, unabhängig von der Polymerstruktur, das elektrochemische Verhalten der Polymere gänzlich auf das der aktiven Bausteine zurückzuführen. Die für den Fall der direkten Anbindung aller aktiven Strukturelemente an das Polymerrückgrat festgestellten oxidativen Folgereaktionen, zwischen Emitter und lochleitender Struktur, treten bei diesem Terpolymer demnach nicht auf. Ein möglicher Grund könnte in den verwendeten Spacern zu finden sein. Stellt man sich das Polymer als eine ausgestreckte Kette vor, so wird deutlich, dass sich der Emitter durch die relativ kurze Anbindung über den polymerisierbaren Sättigungsliganden sehr viel näher an dem polymeren Rückgrat befindet, als die mit den Hexyl-Spacern versehenen Ladungstransportmoleküle. Damit wird eine direkte geometrische Annäherung der beiden Strukturelemente unwahrscheinlicher. Dies würde schließlich dazu führen, dass die für die direkte Anbindung der Ladungstransportmonomere prognostizierten intermolekularen und elektrochemisch forcierten Reaktionen zwischen Emitter und Lochleitermonomer unterbunden sind und kaum mehr stattfinden.





**Abbildung 32** Cyclovoltammogramme der grün emittierenden Polymere **P1/1/TEG**, **P2/1/TEG** und **P2/2/TEG** als Film auf einer Glas-Kohlenstoff-Elektrode (0,1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  in Acetonitril, Vorschubgeschwindigkeit  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Als abschließende Beurteilung sind in Abbildung 32 schließlich die Cyclovoltammogramme der drei grün emittierenden Polymere **P1/1/TEG**, **P2/1/TEG** und **P2/2/TEG** dargestellt. In reduktiver Richtung werden für alle Polymere reversible Prozesse bestimmt, unabhängig ob Spacer zum Einsatz kommen oder nicht. Die Peakpotenziale der Reduktion sind in einem Bereich zwischen  $-2,10 \text{ V}$  und  $-2,19 \text{ V}$  zu finden, wobei die Peakpotenziale der anschließenden Re-Oxidation des selben Zyklus bei  $-1,95 \text{ V}$  lokalisiert sind. Dies entspricht, wie erwartet, dem elektroaktiven Bereich des Elektronenleiters. In oxidativer Richtung werden die Spitzenpotenziale aller drei Makromoleküle unabhängig der Verwendung von Spacern zwischen  $0,96$  und  $1,00 \text{ V}$  gefunden, was auf das Oxidationspotential des Lochleiters zurückzuführen ist. Durch den Vergleich der Oxidationscharakteristika dieser Polymerreihe mit und ohne Spacer wird die Vermutung untermauert, dass durch die Einführung von Spacern die festgestellte Irreversibilität unterdrückt ist. Neben der oben bestimmten reversiblen Oxidation des Terpolymers **P1/1/TEG** mit zwei Spacern ist auch für das Terpolymer **P2/1/TEG** mit dem Spacer am Lochleiter bereits eine reversible Oxidation zu verzeichnen. Demgegenüber wird in Abbildung 32 nochmals deutlich, dass **P2/2/TEG** ohne Spacer quasi-reversibles Oxidationsverhalten zeigt.

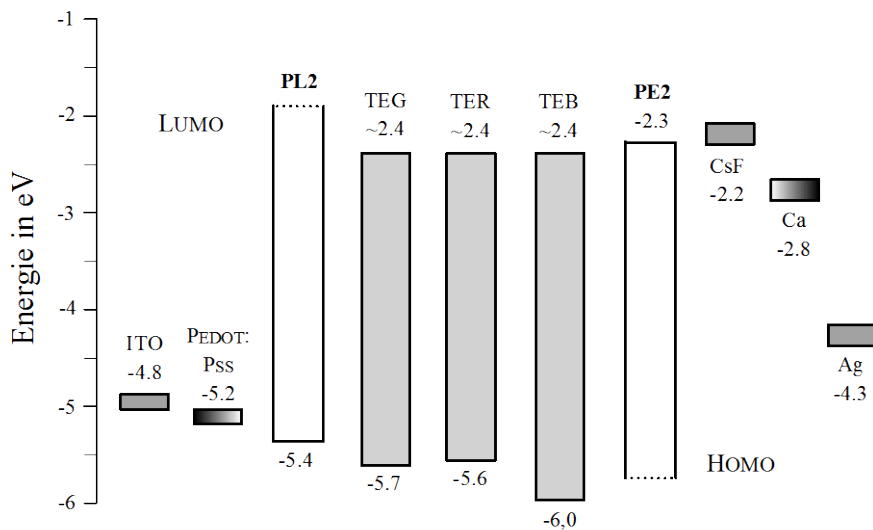
**Tabelle 7** Cyclovoltammetrische Ergebnisse der Polymere.

<b>Polymer</b>	<b>Oxidation</b>	<b>Reduktion</b>
<b>PL1</b>	quasi-reversibel	-
<b>P1/1</b>	reversibel	reversibel
<b>P1/1/TEG</b>	reversibel	reversibel
<b>P2/1</b>	reversibel	reversibel
<b>P2/1/TEG</b>	reversibel	reversibel
<b>PL2</b>	irreversibel	-
<b>PE2</b>	irreversibel	reversibel
<b>P2/2</b>	reversibel	reversibel
<b>P2/2/TEG</b>	quasi-reversibel	reversibel

In Tabelle 7 sind die elektrochemischen Verhalten aller untersuchten Polymere zusammengefasst. Die Verwendung von Spacern hat demnach hauptsächlich einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der lochtransportierenden Triarylaminstruktur. In einem Homopolymer mit direkter Anbindung der lochleitenden Seitenelemente tritt ein irreversibles oxidatives Verhalten auf. Werden nun Spacer zwischen den aktiven Strukturelementen eingeführt und dadurch der Anteil an elektrisch inaktivem Material erhöht, so wird eine gewisse Reversibilität beobachtet. Das gleiche Phänomen tritt auf, wenn die Triarylstrukturen durch Copolymerisation mit dem Elektronenleiter formal eine Verdünnung erfahren und sich dadurch in der Mehrzahl nicht mehr in direkter Nachbarschaft zueinander befinden. Auch hier ist die Irreversibilität nicht mehr gegeben. Wird zusätzlich in die polymere bipolare Matrix ein phosphoreszenter Emitter als Co-Monomer eingeführt, tritt demgegenüber wieder ein Schritt hin zur Irreversibilität auf. Dies wurde auf elektrochemisch induzierte Folgereaktionen zwischen lochleitendem Grundbaustein und phosphoreszентem Emitter zurückgeführt. Die Frage, warum das Homopolymer aus **ML2** irreversibel in der Oxidationsreaktion ist, jedoch im Copolymeren mit dem Oxadiazolderivat Reversibilität gefunden wird, ist an dieser Stelle nicht abschließend zu klären.

Mit den in Tabelle 6 (Seite 50) gelisteten Werten der Oxidations- bzw. Reduktionspotenziale kann das Resümee gezogen werden, dass eine Einführung von Spacern so gut wie keinen Einfluss auf die energetische Lage der Energieniveaus bzw. auf die Oxidations- und Reduktionspotenziale ausübt. Alle dargestellten Polymere, ob mit oder ohne Spacer versehen, zeigen ihre elektrochemische Aktivität in nahezu den gleichen Bereichen, wie dies von den strukturell ähnlichen Molekülen mit geringer Molmasse zu erwarten ist. Somit sollte auch der potentielle Ladungstransfer in der PLED auf Grund gleichbleibender Barrierehöhen von einer

Spacer-Einführung nicht tangiert sein. Insgesamt kann für eine PLED durch die cyclovoltammetrischen Messungen und die Abschätzung der Grenzorbitale das in Abbildung 33 dargestellte allgemeingültige und ideal schematisierte Energiediagramm für die grün, rot beziehungsweise blau-grün emittierenden Polymere aufgestellt werden. Um die vorliegenden Energieverhältnisse der Polymermatrix der drei farblich unterschiedlichen Terpolymere **P2/2/TEG**, **P2/2/TER** und **P2/2/TEB** im Bauteil zu illustrieren, wurde auf die bestimmten Energieniveaulagen der entsprechenden Homopolymere **PL2** und **PE2** sowie der drei Emitter **TEG**, **TER** und **TEB** zurückgegriffen.



**Abbildung 33** Schematische und idealisierte Darstellung der HOMO- und LUMO-Energieniveaulagen von **P2/2/TEG**, **P2/2/TER** und **P2/2/TEB** am Beispiel der Homopolymere **PL2** und **PE2** und der entsprechenden Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien in einem Bauteil.

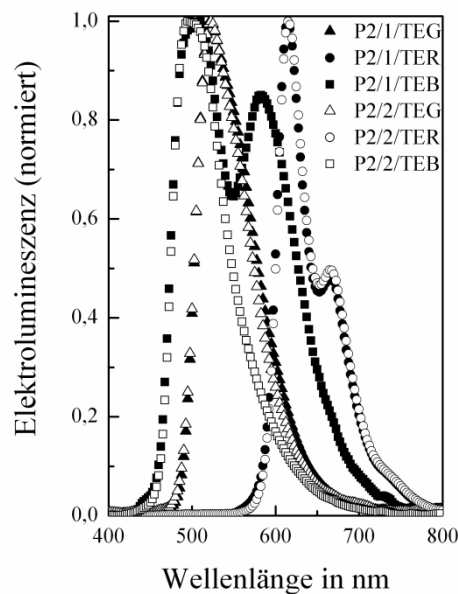
Durch die geringen Energiebarrieren, sowohl anoden- wie auch kathodenseitig der grün und rot emittierenden Polymere, kann von einer gut funktionierenden und effizienten Emissionsschicht in einer PLED ausgegangen werden. Die HOMO-Energieniveaulagen des grünen Emitters **TEG** und des roten Emitters **TER** zeigen nur eine geringe Energiedifferenz zu der Grenzorbitallage der lochleitenden Einheit. Die Löcher sind hier bestrebt diese Energiedifferenz effizient zu überwinden. Die Lage des HOMO-Niveaus von *tert*-BuPBD **12** ist mit -5,9 eV angegeben.<sup>[143]</sup> Das HOMO-Niveau von **TEB** liegt bei -6,0 eV und damit nur gering unterhalb der des Elektronenleiters. Dies entspricht einer anodenseitigen Energiebarriere von etwa 0,1 eV. Daher kann bei einem Einsatz des blauen Emitters nicht ausgeschlossen werden, dass die injizierten Löcher durch einen internen Energietransfer auf die Matrix, also den Elektronenleiter, übergehen und dort strahlungslos verloren gehen. Die exakte Lage der LUMO-Energieniveaus der Emitter ist nicht bekannt. Wird jedoch von Ir(ppy)<sub>3</sub> als Grundeinheit ausgegangen, so kann für die hier eingesetzten Iridium-Komplexe näherungsweise eine LUMO-

Lage bei -2,4 eV angenommen werden, wodurch kathodenseitig eine Energiedifferenz von etwa 0,1 eV resultiert. Diese wird von den Elektronen effizient überwunden.

## Verhalten im Bauteil

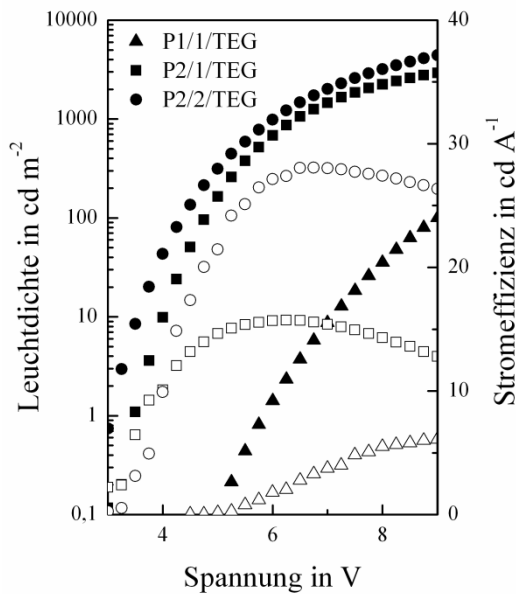
Die synthetisierten Terpolymere werden im Folgenden als emittierende Schicht in Einschicht-PLEDS eingesetzt. Als allgemeiner Aufbau wird die Sequenz Glas/ITO/PEDOT:PSS/Terpolymer/CsF/Ca/Ag genutzt. Generell zeigen Effizienz- und Leuchtdichtemessungen von PLEDs eine relativ ausgeprägte Schichtdickenabhängigkeit. Auf Grund dessen kommen für die Auswertung nur Bauteile in Frage, deren Emissionsschichtdicken annähernd gleiche Dimensionen aufweisen. Für die Diskussion der grün emittierenden Polymere werden jeweils Polymer-schichtdicken von ca. 75 nm berücksichtigt. Die Schichtdicken der beiden rot emittierenden PLEDs belaufen sich auf ca. 60 nm und die der blau-grün emittierenden Bauteile wiederum auf ca. 75 nm.

Die Schichtdicken sowie die Charakteristika der Bauteile sind in Tabelle 8 (Seite 60) gelistet und Abbildung 35 gibt die Abhängigkeit von Effizienz bzw. Leuchtdichte gegenüber der angelegten Spannung wieder. Weiterhin sind in Abbildung 34 die Elektrolumineszenzspektren dargestellt.

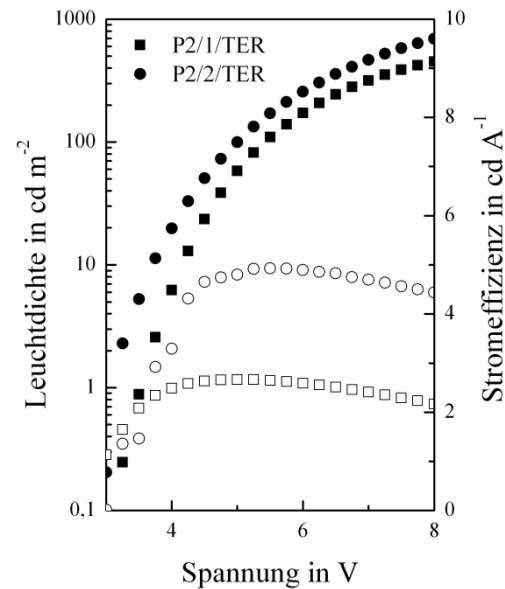


**Abbildung 34** Darstellung der Elektrolumineszenzspektren der PLEDs aus den Terpolymeren (▲ Polymere mit TEG; ● Polymere mit TER; ■ Polymere mit TEB; volle Symbole: Spacer am Lochleiter; leere Symbole: ohne Spacer).

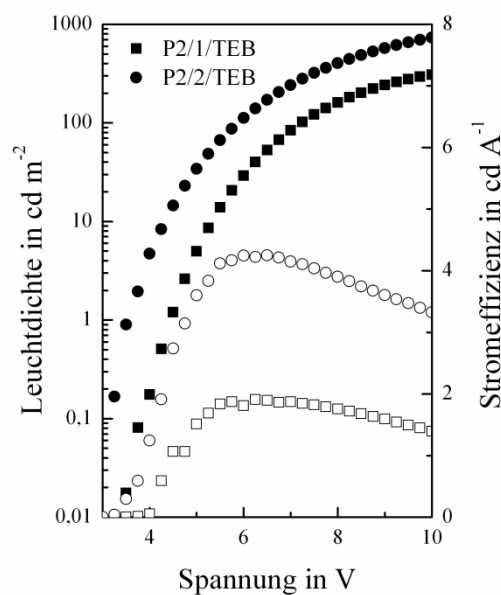
(a)



(b)



(c)



**Abbildung 35** Abhängigkeiten von Helligkeit (volle Symbole) bzw. Effizienz (leere Symbole) gegenüber der angelegten Spannung, (a) grün emittierende Polymere, (b) rot emittierende Polymere, (c) blau-grün emittierende Polymere (▲ Spacer am Elektronen- und Lochleiter; ■ Spacer am Lochleiter; ● ohne Spacer).

Eine erste Betrachtung der Elektrolumineszenzmaxima der beiden grün emittierenden Polymere **P2/1/TEG** und **P2/2/TEG** zeigt sehr gute Kongruenz (Abbildung 34). Die Emissionswellenlänge im Maximum beträgt für alle grün emittierenden PLEDs 523 nm und ist damit als unbeeinflusst von dem Einsatz eines Spacers anzusehen. Die bathochrome Verschiebung der Elektrolumineszenz im Vergleich zu der bestimmten Photolumineszenz der grünen Polymere ist nur gering. Das mit den beiden spacer-fixierten aktiven Seitengruppen

versehene Makromolekül **P1/1/TEG** zeigt sehr geringe Helligkeiten im Bauteil, weshalb ein Elektrolumineszenzspektrum hier nicht aufgezeichnet werden kann.

**Tabelle 8** Ergebnisse der PLEDs mit den phosphoreszenten bipolaren Terpolymeren.

Terpolymer		P1/1/TEG	P2/1/TEG	P2/1/TER	P2/1/TEB	P2/2/TEG	P2/2/TER	P2/2/TEB
Schichtdicke	in nm	75	76	61	75	76	62	73
Einsatzspannung <sup>a</sup>	in V	4,4	2,9	3,2	3,5	2,4	2,5	2,6
Leuchtdichte <sup>b</sup>	in cd m <sup>-2</sup>	40	2250	450	160	3200	700	400
Effizienz <sup>c</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	1,8	15,7	2,6	1,9	27,7	4,9	4,3
$\lambda_{\max, EL}$	in nm	523	523	615	507	521	615	498
$\lambda_{\max, PL}$ <sup>d</sup>		532	526	621	493	529	616	483

a: @ 0,1 cd m<sup>-2</sup>; b: @ 8V; c: @ 6 V; d: als Film; EL: Elektrolumineszenz; PL: Photolumineszenz.

Die Auswertung der Kennlinien der grünen PLEDs in Abbildung 35 (a) (Seite 59) macht eine ausgeprägte Spacer-Abhängigkeit hinsichtlich Helligkeit und Leuchtdichte deutlich. Das Bauteil aus **P1/1/TEG**, das mit Spacern sowohl an Elektronen- wie an Lochleiter ausgestattet ist, weist nur eine Leuchtdichte von 40 cd m<sup>-2</sup> bei 8 V und eine Effizienz von 1,8 cd A<sup>-1</sup> bei 6 V auf. Durch die direkte Anbindung der Elektronenleitereinheiten in **P2/1/TEG** ist ein Anstieg sowohl der Effizienz wie auch der Leuchtdichte der PLED zu verzeichnen. Die höchsten Werte werden ohne Spacer mit **P2/2/TEG** erzielt. Die Leuchtdichte zeigt hier mit einem Wert von 3200 cd m<sup>-2</sup> bei 8 V eine Erhöhung um nahezu 2 Größenordnungen. Die Stromeffizienz von 27,7 cd A<sup>-1</sup> bei 6 V liegt mit einem Faktor von 15 über der für **P1/1/TEG** mit Spacern. Ebenso zeigt die Einsatzspannung der PLEDs einen deutlichen Trend bezüglich der Verwendung von Spacern. Das Bauteil aus **P2/1/TEG** mit Spacern an beiden Ladungstransportereinheiten hat die höchste und das aus **P2/2/TEG** ohne Spacer die geringste Einsatzspannung.

Ähnliches Verhalten kann für die beiden rot emittierenden Polymere **P2/1/TER** und **P2/2/TER** festgehalten werden. **P2/1/TER** mit einem Spacer an der Lochtransporteinheit zeigt eine Leuchtdichte bei 8 V von 450 cd m<sup>-2</sup> und bei 6 V eine Effizienz von 2,6 cd A<sup>-1</sup> im Bauteil. Nahezu eine Verdopplung der Messergebnisse wird mit **P2/2/TER** und direkter Anbindung beider Ladungstransportereinheiten erreicht. Für die Einsatzspannung kann die gleiche Schlussfolgerung wie bei den grün emittierenden Polymeren gezogen werden: Die Einsatzspannung nimmt durch den Verzicht auf Spacer ab. Die PLED aus **P2/1/TER** hat eine

Einsatzspannung von 3,2 V und die aus **P2/2/TER** von 2,5 V bei jeweils  $0,1 \text{ cd m}^{-2}$ . Das Emissionsverhalten im Maximum ist auch für die rot emittierenden Polymere nahezu kongruent mit einem Maximum bei 615 nm und nur einer geringen Verschiebung zur gemessenen Phosphoreszenz im Film (Abbildung 34, Seite 58).

Abbildung 35 (c) (Seite 59) zeigt das Verhalten der blau-grün emittierenden PLEDs aus **P2/1/TEB** beziehungsweise **P2/2/TEB**. Auch für diese können identische Schlussfolgerungen aufgestellt werden, wie dies für die PLEDs aus den grün bzw. rot emittierenden Polymeren geschehen ist. Das heißt, mit den Terpolymeren ohne Spacer wird die Leistungscharakteristik der PLEDs erhöht.

Werden jedoch die Elektrolumineszenzspektren der blau-grün emittierenden Polymere verglichen (Abbildung 34), so ist für **P2/1/TEB** mit Spacern an den Lochtransporteinheiten ein unerwartetes lokales Maximum bei 583 nm auffällig. Diese deutlich gelbe Emission ist in der Photolumineszenzmessung nicht zu beobachten. ROMMENS *et al.* fanden bei einem Trimer aus *para*-Ethylphenylamin einen ähnlichen Effekt.<sup>[144]</sup> In dieser Studie kam das Triamin in verschiedenen polymeren Matrices in PLEDs zum Einsatz und in fast allen Versuchen wurde bei etwa 580 nm Elektrolumineszenz detektiert, die in Photolumineszenzmessungen nicht verifizierbar war. Zurückgeführt wurde diese Beobachtung auf eine direkte Ladungsrekombination unter Lichtemission zwischen zwei benachbarten Molekülen oder auf tiefe Fallenzustände. KALINOWSKI *et al.* verglichen die Elektrolumineszenz einer Matrix eines cyclohexanverbrückten Dimers mit *para*-Tolylaminseitengruppen mit einer Matrix aus TTA **7**.<sup>[131]</sup> Diese Versuche führten zu dem Ergebnis, dass es sich bei den emittierenden Zuständen weder um angeregte Singulettzustände, noch um Exzitonen handelt, die durch optische Anregung entstehen. Die Ursache für die Emission bei 580 nm wurde vielmehr auf eine Rekombination von Löchern und Elektronen zurückgeführt, die sich zuvor in Fallenzuständen zweier benachbarter Moleküle befanden. SOOS, MUKHOPADHYAY und RAMASESHA untersuchten das TTA **7** genauer und führten das Auftreten des additiven lokalen Elektrolumineszenzmaximums auf das Ionenpaar ( $\text{TTA}^+\text{TTA}^-$ ) und damit auf Charge-Transfer-Excimere zurück.<sup>[145]</sup> Ein gewisser Anteil injizierter Ladungen geht demnach durch die Verwendung eines Lochtransportmonomeren auf der Basis von TTA **7** immer über die genannten Charge-Transfer-Excimere verloren. Die blau-grün emittierende PLED aus **P2/1/TEB**, weist mit Abstand die schlechteste Leuchtdichte aller hergestellten Bauteile auf. Durch die Verwendung von Spacern sind die Seitenelemente relativ flexibel an der Polymerkette fixiert. Zwei Triarylamineinheiten in direkter Nachbarschaft können sich relativ einfach zu einem solchen Charge-Transfer-Excimer gruppieren können. Bei einer Leuchtdichte von nur  $160 \text{ cd m}^{-2}$  bei

8 V ist es ohne weiteres vorstellbar, dass auch die additive Excimer-Emission beobachtet werden kann, die sich als zusätzliche Emission bemerkbar macht.

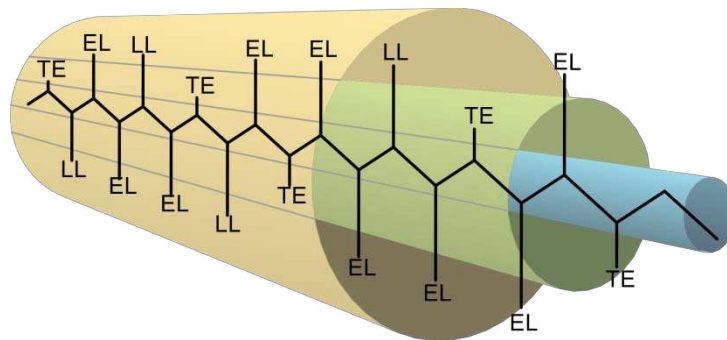
Die Ursache für die relativ eingeschränkten Leuchtdichte- und Effizienzmessungen der blau-grün emittierenden PLEDs sind allerdings hauptsächlich auf den verwendeten Emitter **TEB** zurückzuführen. SAJOTO *et al.* untersuchten strukturähnliche Iridium-Komplexe Ir(ppy)<sub>3</sub> **14** und Ir(F<sub>2</sub>ppy)<sub>3</sub> **17**, die mit **TEG** beziehungsweise **TEB** vergleichbar sind. Sie fanden, dass die Lumineszenz-Quantenausbeuten der beiden Emitter in verdünnter Lösung relativ ausgeglichen sind. Ir(ppy)<sub>3</sub> **14** zeigt eine Lumineszenz-Quantenausbeute von 0,97 und Ir(F<sub>2</sub>ppy)<sub>3</sub> **17** von 0,98.<sup>[146]</sup> Die Lumineszenz-Quantenausbeute von **14** wurde in diesen Untersuchungen als temperaturunabhängig beschrieben, wohingegen die von **17** eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Dies wurde mit einer thermischen Deaktivierung zu nicht-strahlenden Zuständen erklärt. Werden die beiden Emitter mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen in einer Matrix aus verdampfenden Molekülen in einer OLED eingesetzt, ist eine ausgeprägte Differenz der Stromeffizienzen zu verzeichnen: SEO, KIM und HA fanden mit **17** eine Stromeffizienz von 1,0 cd A<sup>-1</sup> bei einer Quanteneffizienz von 0,60 % und für **14** eine Stromeffizienz von 41,8 cd A<sup>-1</sup> bei einer Quanteneffizienz von 5,60 %.<sup>[147]</sup> Damit ist für **TEB** ebenfalls davon auszugehen, dass die erzielbare Quanteneffizienz unter der des grünen Emitters **TEG** liegt und damit deutlich geringere Leuchtdichten und Stromeffizienzen erhalten werden.

Der Einsatz von Polymeren mit Spacern wirkt sich als Emissionsschicht in PLEDs für den untersuchten Materialansatz gänzlich negativ aus. Stets werden durch die Verwendung von Spacern zwischen dem Polymerrückgrat und den aktiven Seitengruppen schlechtere Messwerte im Vergleich zu den kompakteren Makromolekülen ohne Spacer erzielt. Einerseits nehmen unabhängig von der Emissionsfarbe durch die Verwendung von Spacern sowohl Effizienz wie auch die Leuchtdichte der PLEDs ab. Andererseits steigt die Einsatzspannung der PLEDs an und es wird eine Verschiebung der Emissionsmaxima indiziert.

Eine mögliche Erklärung für dieses beobachtete Verhalten könnte sein, dass die Hexyl-Spacer eine nachteilige sterische Anordnung der Seitenketten verursachen. Bei der Betrachtung der Strukturen wird deutlich, dass die Spacer zwischen den Ladungstransportmolekülen und dem polymeren Rückgrat eine größere Distanz implizieren. Die Emitter sind demgegenüber durch den polymerisationsfähigen Liganden **38** vergleichsweise kurz an die Hauptkette angebunden. Somit besteht die Möglichkeit, dass die nicht leitfähigen Spacer eine Art elektrischen Isolationsschild um die Emitter errichten. Zum Vergleich besteht zwischen den abstandsfixierten Loch- und Elektronentransporteinheiten zur polymeren Hauptkette in

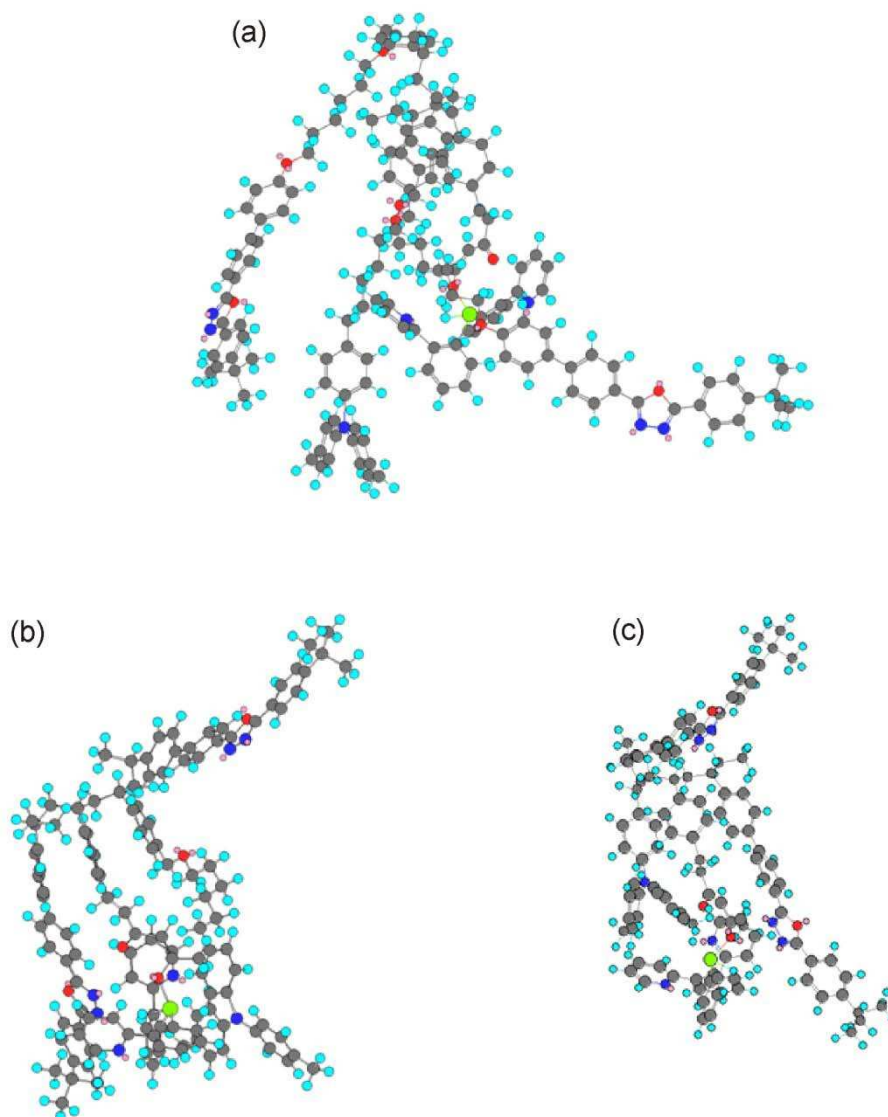


**P1/1/TEG** eine Distanz im höchsten gestreckten Zustand von etwa 7 Å. Solch ein elektronischer Schild um den Emitter würde in einem sehr viel ineffizienterem Ladungstransport hin zum Emitter resultieren. Diese Überlegungen sind in Abbildung 36 graphisch idealisiert veranschaulicht. Hier stellt das blaue Innere die PS-Hauptkette dar und die grüne Röhre illustriert den maximalen Abstand des Emitters von der Hauptkette. Werden die Ladungstransportmoleküle mit den Spacern verwendet, so ergibt sich deren sehr viel größerer Abstand zum Polymerrückgrat (äußerste Röhre). Damit würde die Bildung von Exzitonen und daraus resultierend die erfolgreiche Rekombination von Ladungen unter Emission von Licht behindert. Die Konsequenz wäre eine strahlungslose Ladungsrekombination und schlussendlich ein ineffizientes Bauteil.



**Abbildung 36** Idealisierte Darstellung der sich ergebenden Abstandverhältnisse durch die Verwendung von Spacern unter der Annahme einer isolierten Polymerkette von **P1/1/TEG** in vollständig gestrecktem Zustand.

In Abbildung 37 (Seite 64) sind die energieoptimierten 3D-Modelle der Polymere **P1/1/TEG**, **P2/1/TEG** und **P2/2/TEG** dargestellt. Diese Abbildungen sollen das räumliche Verhalten der Seitengruppen mit beziehungsweise ohne Spacer illustrieren. Dargestellt sind Ausschnitte aus jeweils zwei Oxadiazolgrundeinheiten, einer Triarylamineinheit sowie einem polymergebundenen Iridium-Komplex. Das Iridium ist in den obigen Abbildungen für eine bessere Illustration grün koloriert. Liegt der Fokus auf Abbildung 37 (a), der Darstellung des Polymers **P1/1/TEG**, so ist klar ersichtlich, dass hier der Triplettemitter räumlich sehr viel näher an der polymeren Hauptkette zu finden ist als die abstandsgebundenen aktiven Seitenketten. Durch die dargestellte zufällige Konformation wird deutlich, dass sich hier die Hexylseitenkette eines Elektronenleiters in einer Art Schlaufe um den Emitter gelegt hat. Auf Grund der nichtleitenden Charakteristik dieser Seitenketten resultiert dies in einer Art elektronischer Isolation um den Emitter. Damit wird es den transportierten Ladungen erschwert durch Hüpfprozesse von den Ladungstransportmolekülen auf den lichtemittierenden Iridium-Komplex zu wechseln.



**Abbildung 37** 3D-Modell der Polymere (a) **P1/1/TEG**,(b) **P2/1/TEG** und (c) **P2/2/TEG**.

Abbildung 37 (b) zeigt das 3D-Modell von **P2/1/TEG**, in dem nur der Lochtransporter mit einem Spacer an die Polymerkette gebunden ist. Ein Elektronenleitermolekül befindet sich links in direkter Nachbarschaft zum Triplettemitter. Durch die räumliche Darstellung wird deutlich, dass Triplettemitter und das Oxadiazolderivat in etwa die gleiche räumliche Dimensionierung aufweisen. Das aktive Zentrum des Elektronenleiters liegt annähernd auf gleicher Höhe wie der Iridium-Komplex. Die räumliche Nähe der beiden Moleküle sorgt für einen besseren Ladungstransfer zwischen den verschiedenen Bestandteilen des Makromoleküls.

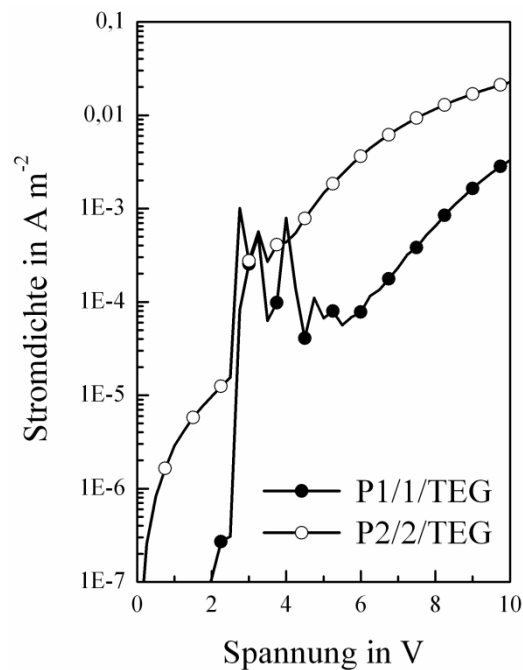
In Abbildung 37 (c) ist schließlich der Fall ohne Spacereinheiten, anhand der Struktur von **P2/2/TEG**, aufgezeigt. Hier befindet sich strukturebedingt das lochtransportierende Molekül auf Grund seiner geringen Ausdehnung am nächsten zur Hauptkette. Der Abstand

zwischen Polymerrückgrat und den drei aktiven Zentren - Lochleiter, Elektronenleiter und Triplettmitter - ist in diesem Fall relativ ausgeglichen. Die Polymerkette mit den Seitengruppen stellt sich insgesamt als kompakt dar. Dies sollte sowohl die Ladungsleitung begünstigen und effiziente intermolekulare Transferprozesse zwischen ladungstransportierenden Molekülen und den Emittern ermöglichen. Es gilt bei diesen Betrachtungen jedoch zu bedenken, dass solch eine isolierte Annahme einzelner Polymerkettensegmente nicht der Wirklichkeit entspricht. Vielmehr findet ein Ladungsaustausch oder -transport ebenso zwischen benachbarten Polymerketten statt oder es bilden sich Verschlaufungen beziehungsweise Knäuel eines Makromoleküls, wodurch Ladungen eines Segmentes auf ein anderes der gleichen Kette übertragen werden können. Dennoch spielen die Spacereinheiten auch in der Betrachtung mehrerer Kettensegmente im festen Film eine bedeutende sterische Rolle.

Eine zusätzliche Erklärung für das vergleichsweise schlechte Abschneiden der Polymere mit Spacern ist, dass der inaktive Anteil der Matrix mit dem Anteil an Spacern zunimmt. Als inaktiver Anteil ist im Folgenden der Teil der Matrix gemeint, welcher weder Ladungstransport- noch Emissionsaufgaben übernimmt - also hauptsächlich die aliphatischen Spacer sowie die konjugationslose Polymerhauptkette. Für eine Abschätzung der nicht leitfähigen Anteile wurde **P1/1** aus den abstandsfixierten Loch- und Elektronenleitereinheiten im Verhältnis 2:1 für eine Berechnung zu Rate gezogen. Hier ergibt sich ein inaktiver Anteil von ca. 40 Masse-%. Wird hingegen nur das lochleitende Monomer mit einem Spacer versehen und ein identisches Verhältnis der Ladungstransportmoleküle vorausgesetzt, ist immer noch ein inaktiver Anteil von etwa 20 Masse-% berechenbar. Bei einem kompletten Verzicht auf die Spacer, wie in **P2/2**, ist der nichtleitende oder inaktive Anteil auf 8 Masse-% minimiert. Um einen effizienten Ladungstransport zu gewährleisten, sollte der inaktive und nichtleitende Anteil so gering wie möglich gehalten werden.

Untermauert ist diese Überlegung durch die Strom-Spannungs-Charakteristika am Beispiel der beiden grün emittierenden PLEDs aus **P1/1/TEG** und **P2/2/TEG**, dargestellt in Abbildung 38 (Seite 66). Die PLED aus dem kompakten **P2/2/TEG** ( $22 \text{ mA m}^{-2}$  bei 10 V) hat eine um den Faktor 10 höhere Stromdichte, als die aus **P1/1/TEG** mit den beiden Spacern ( $3,2 \text{ mA m}^{-2}$  bei 10 V). Wie bereits bei der Auswertung der cyclovoltammetrischen Kenndaten angesprochen, sind die zu überwindenden Energiebarrieren beider Ladungsträger kaum von der Verwendung von Spacern tangiert. Die Aussage, dass die Spacer als isolierendes Material den Ladungsfluss in der Emissionsschicht stören, kann also alleine mit der durch den Verzicht auf Spacer einhergehenden Erhöhung der Stromdichte erklärt werden. Durch die Verwendung der kompakten Terpolymere ist wird in den PLEDs eine sehr viel

höhere Ladungsdichte impliziert, wodurch gleichzeitig die Chancen erhöht sind, Ladungen effizient auf die Emitter zu übertragen.



**Abbildung 38** Stromdichte aufgetragen gegen die angelegte Spannung der PLEDs aus **P1/1/TEG** und **P2/2/TEG**.

Wichtigstes Ergebnis dieser Studien ist, dass sich eine direkte Anbindung der aktiven Seitenelemente am Polymerrückgrat auf Grund der genannten Ergebnisse als positiv bezüglich der maximal erzielbaren PLED-Leistungscharakteristik herausgestellt hat. Dieser Ansatz ist dementsprechend für zukünftige Untersuchungen zu favorisieren und wird in den folgenden Untersuchungen angewandt.

## 4.2 Auswahl neuer Matrixpolymere

In diesem Kapitel wird die Entwicklung, Charakterisierung und Testung von neuen Matrixpolymeren für den Einsatz in molekular dotierten phosphoreszenten PLEDs behandelt. Ziel ist ein neues bipolares Copolymer auf der Basis von PS zu entwickeln und dieses anschließend in molekular dotierter Form in einer Einschicht-LED mit einem grünen phosphoreszenten Iridium-Komplex einzusetzen. Zudem ist ein Leistungsvergleich der PLEDs zu einem Blendsystem aus Homopolymeren der gleichen Ladungstransportmonomere angestrebt. Notwendig für den Ladungstransport ist, geeignete Strukturen aus einer Vielzahl im Bereich der verdampfbaren Moleküle bekannten Verbindungen abzuleiten. Um ein bipolares Copolymer darzustellen, werden sowohl polymerisierbare Loch- wie auch Elektronenleitermonomere benötigt. Im Folgenden wird auf die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der spezifischen Eigenschaften von Lochleiterpolymeren eingegangen. Kapitel 4.2.2 befasst sich anschließend mit der Darstellung von elektronendefizitären Matrixpolymeren und der Interpretation der Ergebnisse aus den PLEDs. Kapitel 4.2.3 gibt schließlich einen Überblick zu Studien hinsichtlich des Verhaltens eines statistischen bipolaren Copolymers im Vergleich zu einem Blend aus Homopolymeren aus den zuvor validierten Ladungstransportmonomeren.

### 4.2.1 Auswahl neuer Lochleiterpolymere

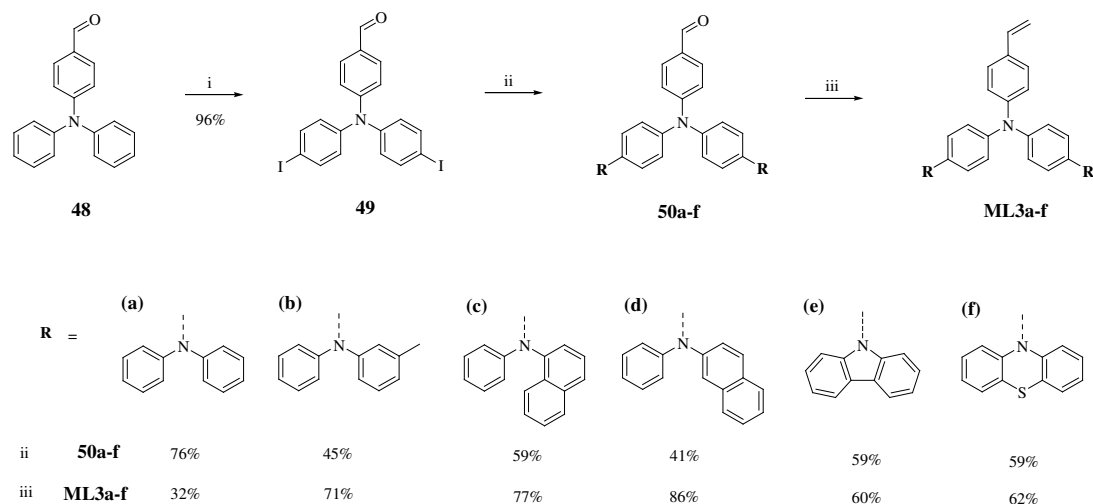
Wie bereits im Theorieteil angedeutet, kommen die heute im Bereich der verdampfbaren Moleküle geringer Molmasse gebräuchlichsten Lochtransportmoleküle für den Einsatz in OLEDs aus der Substanzklasse der Triarylamine. Diese Materialien zeigen ausgezeichnete Lochtransporteigenschaften. Ein Nachteil dieser verdampfbaren Moleküle liegt jedoch in ihrem geringen Glasübergang. Da bei dem Betrieb von OLEDs lokal durchaus Temperaturen um 100 °C erreicht werden können, sind bei niedrigen Glastemperaturen Morphologieänderungen in der aktiven Schicht nicht auszuschließen. Abhilfe schaffen geeignete Substitutionen an den Grundstrukturen der eingesetzten Lochtransportmoleküle, wodurch höhere Glasübergänge realisiert werden. Dies geschieht zum Beispiel durch die Einführung voluminöser Substituenten. Ein anderer Lösungsansatz besteht darin, die verwendeten Grundstrukturen der Triarylaminderivate kovalent an einer polymeren Matrix zu fixieren, denn eine sterisch anspruchsvolle Substitution der Repetiereinheiten eines Polymers lässt eine deutliche Zunahme dessen Glastemperatur erwarten.

Im Folgenden ist eine geeignete Synthesevariante für Lochtransportmonomere zu erstellen, bei der die entsprechenden Makromoleküle eine PS-Hauptkette aufweisen. Die anvisierten Monomere sind daher mit einer Styrylfunktionalität zu versehen, von denen anschließend Homopolymere mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert werden. Diese Homopolymere sind als Lochtransportmatrix in Polymerblendsystemen mit einem geeigneten Elektronenleiter sowie einem grünen Triplettmitter in PLEDs einzusetzen, um abschließend das für die Lochleitung am besten geeignete Material zu selektieren.

## Monomere

Eine einfache Möglichkeit diversifizierte substituierte Arylmonomere herzustellen, kann an eine bekannte Syntheseroute von McKEOWN *et al.* angelehnt werden.<sup>[148]</sup> Der beschriebene Syntheseweg ist in Abbildung 39 (Seite 69) dargestellt. Als Ausgangsstoff bietet sich der bereits in *para*-Position substituierte 4-Diphenylaminobenzaldehyd **48** an. Eine Aldehydfunktionalität ist mittels WITTIG-Reaktion in meist guten Ausbeuten durch eine einstufige Synthese in eine Vinylgruppe überführbar. Im ersten Abschnitt der Monomersynthese werden die beiden unsubstituierten Aromaten des 4-Diphenylaminobenzaldehyds durch Halogenierung in 4-Position in hohen Ausbeuten von 96 % mit Iod substituiert. Der darauf folgende Schritt ist eine ULLMANN-Reaktion mit unterschiedlichen sekundären aromatischen Aminen durch Cu(0)-Katalyse in 1,2-Dichlorbenzol. Als Substituenten kommen folgende Amine in Betracht: *N,N*-Diphenylamin (**a**), 3-Methyl-*N*-phenylanilin (**b**), *N*-Phenyl-1-naphthylamin (**c**), *N*-Phenyl-2-naphthylamin (**d**), Carbazol (**e**) und Phenothiazin (**f**). Eine WITTIG-Reaktion über ein intermediär gebildetes Phosphonium-Ylid macht schließlich die polymerisierbaren Vinylderivate **50a-f** zugänglich. Die Darstellung des Phosphonium-Ylides aus Methyltriphenylphosphoniumbromid erfolgt bei dem Versuch des *N,N*-Diphenylamin-substituierten Derivates **50a** mit *n*-Butyllithium als Base, was zu einer relativ geringen Ausbeute von 32 % führt. Ein alternativer Syntheseweg für die Versuche mit den anderen oben genannten Aminosubstituenten, führt mit Kalium-*tert*-butylat als Base zu einer Erhöhung der Ausbeute auf ca. 70 % im Durchschnitt. Tabelle 9 gibt die Gesamtausbeuten der einzelnen Reaktionsabfolgen in Abhängigkeit der unterschiedlichen Substituenten wieder. Die Gesamtausbeuten der monomeren Lochleiter **ML3a-f** belaufen sich durchschnittlich auf 30 % über alle drei Stufen. Mit der vollzogenen Auswahl der genannten Amine als Substituenten, finden die synthetisierten Monomere ihre Analoga annähernd im Bereich der

verdampfenden Moleküle. Abbildung 40 (Seite 70) stellt einen Vergleich der realisierten Monomerstrukturen zu den strukturähnlichen Molekülen geringer Molmasse her.

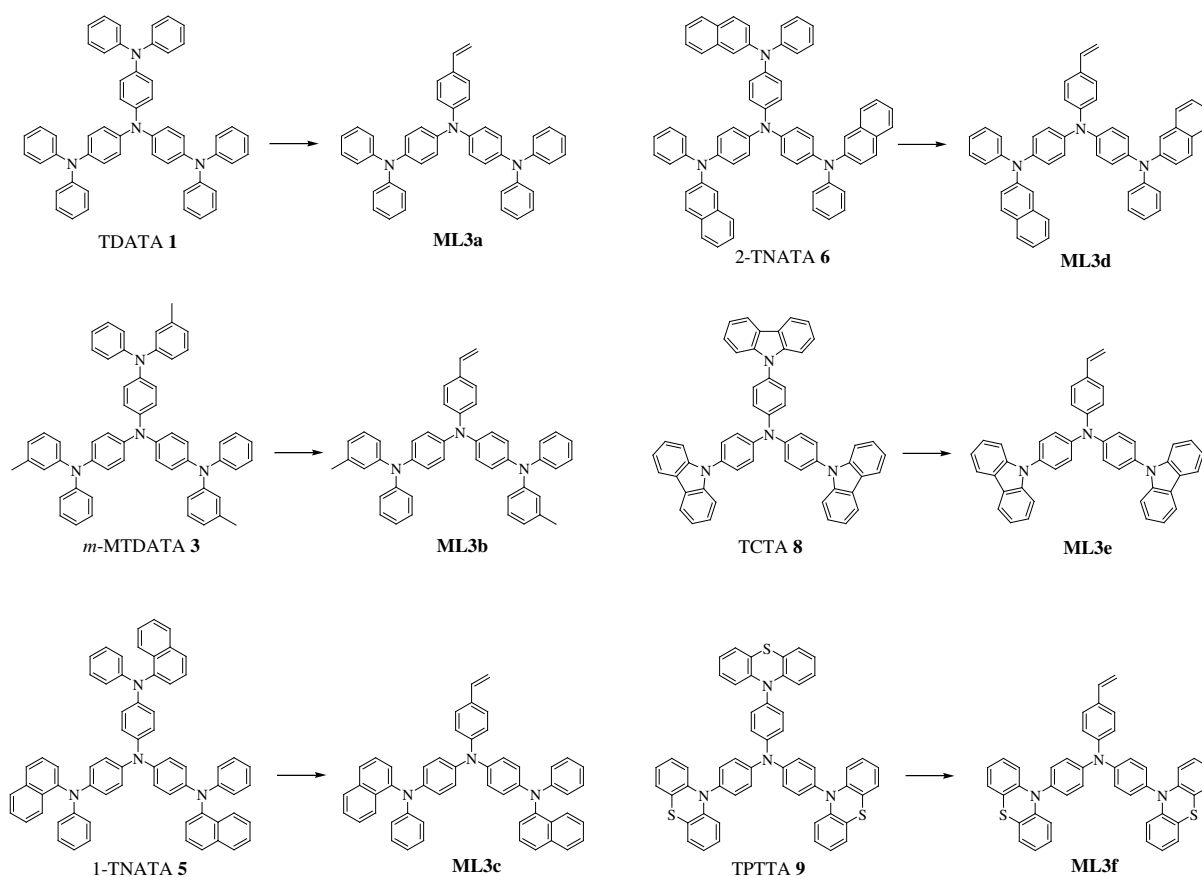


**Abbildung 39** Syntheseroute der verschiedenen Lochleitermonomere auf Triarylamminbasis. Reagenzien und Bedingungen: i)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  10:1, KI,  $\text{KIO}_3$ , 3 h, 80 °C  $\rightarrow$  **49**. ii)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , aktivierte Cu-Bronze, 18-crown-6, 1,2-Dichlorbenzol, Amin a-f (*N,N*-Diphenylamin (**a**), 3-Methyl-*N*-phenylanilin (**b**), *N*-Phenyl-1-naphthylamin (**c**), *N*-Phenyl-2-naphthylamin (**d**), Carbazol (**e**), Phenothiazin(**f**)), 48 h, 180 °C  $\rightarrow$  **50a-f**. iii) BuLi,  $\text{MePPh}_3\text{Br}$ , THF, 2 h, 0 °C  $\rightarrow$  **ML3a**, KO<sup>t</sup>Bu,  $\text{MePPh}_3\text{Br}$ , THF, 2 h, 0 °C  $\rightarrow$  **ML3b-f**.

**Tabelle 9** Zusammenstellung der Reaktionsausbeuten der Monomersynthesen von **ML3a-f**.

Reaktion <sup>1</sup>	Verbindung	a	b	c	d	e	f
i	<b>49</b>	96	96	96	96	96	96
ii	<b>50a-f</b>	76	45	59	41	59	59
iii	<b>ML3a-f</b>	32	71	77	86	60	62
Gesamt		23	31	44	34	34	35

1: vgl. Abbildung 39.

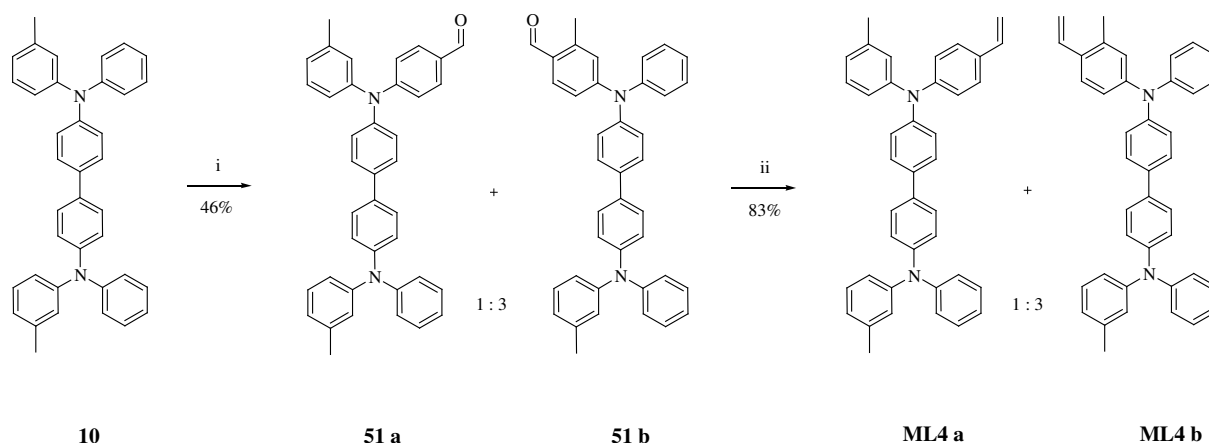


**Abbildung 40** Gegenüberstellung von verdampfbaren Molekülen zu den strukturähnlichen Monomeren.

Um die Ergebnisse der oben vorgestellten potentiellen Lochleiterstrukturen entsprechend einordnen zu können, ist es notwendig, eine Art internen Standard zu etablieren. Die Wahl fällt hier auf das im Bereich der verdampfbaren Moleküle häufig zitierte *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4-diamin (TPD) **10**.<sup>[149,150,151]</sup> Für die Darstellung eines polymerisationsfähigen Derivat des TPD wurde auf dieses Molekül als Ausgangsstoff zurückgegriffen. Der Syntheseweg ist in Abbildung 41 (Seite 71) dargestellt und an Synthesen von SUZUKI *et al.* angelehnt.<sup>[81]</sup> Die erste Stufe besteht in der Einführung einer Aldehydfunktionalität mittels VILSMEIER-Formylierung mit Phosphoroxychlorid und *N,N*-Dimethylformamid in einer Ausbeute von 46%. SUZUKI *et al.* publizierten ein Gemisch zweier Konstitutionsisomere in einem Verhältnis von 28 % : 72 % mit dem größeren Anteil an Tolylyformylierung in *ortho*-Position zur Methylgruppe. <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektroskopie von **51 a/b** bestätigen dies mit einem Verhältnis von 25 % : 75 % und dem größeren Anteil an Tolylyformylierung. Der Grund für die ungleiche Verteilung der Substitution wird damit erklärt, dass die Methylgruppe einen +I-Effekt induziert und somit eine Formylierung in *ortho*-Position begünstigt. Eine Trennung der Konstitutionsisomere ist mit den vorhandenen Mitteln nicht möglich, weshalb im Folgenden davon ausgegangen werden muss, dass das spätere Polymer aus einem Gemisch zweier isomerer Monomere aufgebaut ist. Der



Einfachheit halber wird im Folgenden jeweils nur die Struktur eines Isomeren angegeben. Abschließende WITTIG-Reaktion analog der Synthesen der Monomere mit den Triarylamin-basiseinheiten führt in 83% zum vinylfunktionalisierten monomeren Lochleiter **ML4**. Die Gesamtausbeute dieser zweistufigen Reaktionsabfolge beläuft sich auf 38 %.

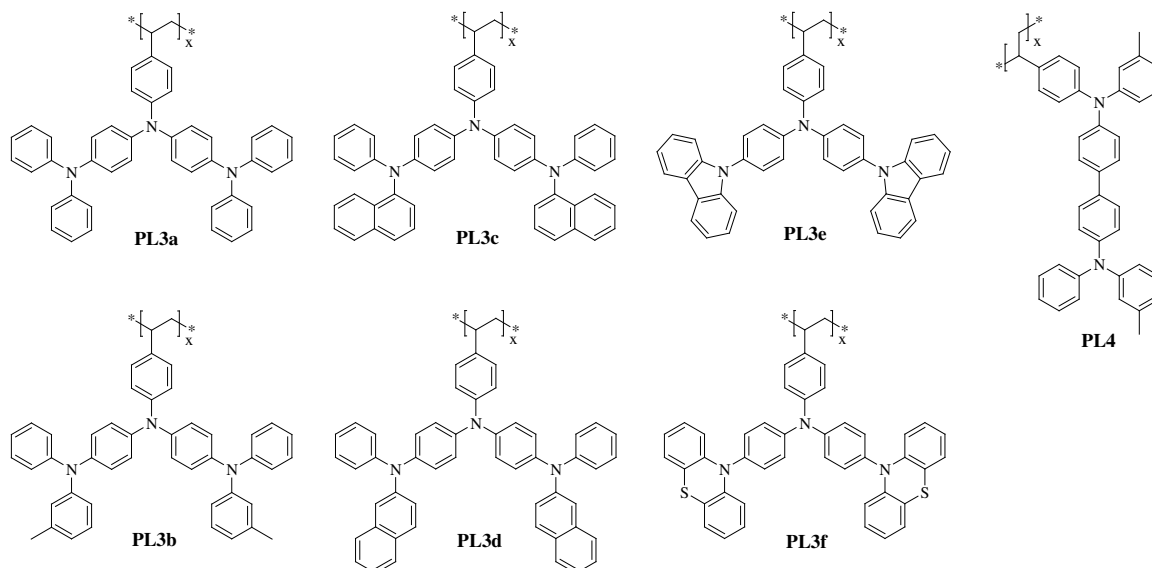


**Abbildung 41** Syntheschema des vinylfunktionalisierten TPD-Monomeren. Reagenzien und Bedingungen: i) DMF, POCl<sub>3</sub>, 30 min 0 °C, 2 h, 80 °C → **51 a/b**. ii) KO<sup>t</sup>Bu, MePPh<sub>3</sub>Br, THF, 2 h, 0 °C → **ML4 a/b**.

## Polymere

### Polymeranalytik

In Abbildung 42 (Seite 72) findet sich eine detaillierte Darstellung der im Folgenden untersuchten Polymerstrukturen mit Triarylamin-Basiseinheit. Nahezu alle substituierten Lochleiterpolymere können mit einer Initiatorkonzentration von 2 mol% *N,N*-Azobisisobutyronitril und Monomerkonzentrationen von 100 g l<sup>-1</sup> in frisch destilliertem Tetrahydrofuran in Molmassen über 10<sup>3</sup> g mol<sup>-1</sup> bei durchschnittlichen Polymerisationsausbeuten von 70% hergestellt werden. Die mit den Naphthyl-Seitengruppen substituierten Polymere **PL3c** und **PL3d** weisen mit etwa 10 kg mol<sup>-1</sup> die geringsten zahlenmittleren Molmassen auf (Tabelle 10, Seite 73). Als ein Grund hierfür kann die beobachtete schlechte Löslichkeit der naphthylsubstituierten Monomere in dem Reaktionsmedium Tetrahydrofuran angegeben werden. Das Makromolekül des phenothiazinsubstituierten Monomers hat mit 10 kg mol<sup>-1</sup> ebenfalls eine geringe zahlenmittlere Molmasse. Dieses Monomer zeigt jedoch eine ausreichend gute Löslichkeit in Tetrahydrofuran.



**Abbildung 42** Überblick über die dargestellten Polymere **PL3a-f** und **PL4** mit Elektronenüberschußcharakter.

Die Polymere mit Phenylsubstituenten (**PL3a**, **PL3b** und **PL4**) weisen mit Polydispersitäten von 1,8 für eine freie radikalische Polymerisation relativ enge Verteilungen auf. Die Makromoleküle mit den Phenylnaphthyl-, beziehungsweise das mit dem Phenothiazin-substituenten, zeigen mit 2,3 eine gering höhere Verteilung, die allerdings für eine freie radikalische Polymerisation nicht ungewöhnlich ist. Für das polymere Carbazolderivat **PL3e** liegt eine Polydispersität von 4,8 vor. In den Gelpermeationschromatogrammen wird sowohl durch die Detektion der Absorption wie auch des Refraktionsindex eine Bimodalität der Molmassenverteilung nachgewiesen. Dies lässt entweder auf einen Norrish-Trommsdorff-Effekt (Abbruchreaktion findet kaum noch statt, wodurch der Polymerisationsgrad stark zunimmt, da durch den Initatorzerfall immer neue Radikale gebildet werden; die Reaktion verhält sich nun diffusionskontrolliert) oder Übertragungsreaktionen schließen. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens erfolgt jedoch nicht, da im NMR-Spektrum des Polymers keine Anzeichen auf Neben- oder Übertragungsreaktionen gefunden werden. Die erhaltenen Molmassen sind für eine gute Filmbildung bei dem Aufbau der PLEDs ausreichend.

Die Glastemperaturen der Polymere liegen in einem Bereich zwischen 150 - 250 °C. Das phenylsubstituierte **PL3a** hat einen Glasübergang bei einer Temperatur von 168 °C, demgegenüber ist die Glasstufe des *meta*-methylsubstituierten Polymers **PL3b** um 27 K nach unten verschoben. Dieser Unterschied lässt sich alleine dem Einfluss des additiven Methylsubstituenten zuschreiben. Das vergleichbare Molekül mit niedriger Molmasse *m*-MTDATA **3** besitzt eine Glastemperatur von 75 °C.<sup>[152]</sup> Eine ähnliche Abhängigkeit ist zu beobachten, wenn statt einem 1-Naphthyl- ein 2-Naphthylsubstituent verwendet wird. Das 1-Naphthyl-derivat **PL3c** besitzt einen Glasübergang bei 173 °C, demgegenüber wird eine Erniedrigung

um 15 K in **PL3d** durch die Verwendung eines 2-Naphthylsubstituenten registriert. Dies ist durch die höhere Flexibilität der Naphthylanbindung in 2-Stellung erklärt. Die verdampfbaren Moleküle 1- bzw. 2-TNATA (**5**, **6**) zeigen Glastemperaturen bei 113 bzw. 110 °C.<sup>[153]</sup> Damit wird durch die Anbindung an eine polymere Matrix ein Anstieg um etwa 60 K realisiert. Deutlich über 200 °C liegen die Glasstufen der beiden Polymere **PL3e** und **PL3f**. Das carbazolyli substituierte **PL3e** zeigt den höchsten Glasübergang mit 246 °C, das phenothiazin-substituierte **PL3f** hat eine Glasstufe von 220 °C. Die deutlichen Erhöhungen der Glasstufen dieser beiden Makromoleküle sind auch in diesem Fall auf die Substituenten zurückzuführen. Sowohl Carbazol wie auch Phenothiazin setzen sich aus einem dreifachen Ringsystem zusammen und stellen dementsprechend relativ starre Seitengruppen dar. In den anderen Polymeren kommen jeweils mindestens zwei um die C-N-Bindung frei drehbare Aromaten vor, wodurch deren Glasübergang bei niedrigeren Temperaturen lokalisiert ist. Das niedermolekulare TCTA **8** zeigt einen Übergang bei 151 °C, wodurch ein Anstieg um etwa 100 K durch die Anbindung der Struktur an eine Polystyrenkette realisiert wird.<sup>[154]</sup> Im Vergleich dazu liegt der Glaspunkt des Modellpolymers **PL4** bei 171 °C.

**Tabelle 10** Überblick der analytischen Ergebnisse für die Polymere **PL3a-f** und **PL4**.

Polymer		<b>PL3a</b>	<b>PL3b</b>	<b>PL3c</b>	<b>PL3d</b>	<b>PL3e</b>	<b>PL3f</b>	<b>PL4</b>
Ausbeute in %		76	65	68	75	85	75	55
Molmasse <sup>a</sup>	M <sub>n</sub>	18	16	10	11	41	10	13
in 10 <sup>3</sup> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub>	33	27	22	24	198	26	25
	PDI	1,8	1,7	2,3	2,2	4,8	2,5	1,9
Glasstufe T <sub>g</sub> <sup>b</sup>	in °C	168	141	173	158	246	220	171

a: GPC in THF mit PS-Standards; b: DSC.

## Spektroskopische Eigenschaften

In Tabelle 11 (Seite 74) sind die spektroskopischen Eigenschaften der Lochleiterpolymere aufgeführt. Die spektroskopischen Charakteristika im UV/vis-Bereich wurden sowohl als Film wie auch in Chloroformlösung am Physikalischen Institut der Universität Bayreuth untersucht. Im direkten Vergleich der Film- und Lösungsspektren sind nur die zu erwartenden geringen bathochromen Verschiebungen beobachtbar (Tabelle 11). Diese Rotverschiebung ist auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die durch eine intermolekulare Überlappung von  $\pi$ -Orbitalen der

konjugierten Seitengruppen im festen Film verursacht werden, zurückzuführen. In Abbildung 43 (Seite 75) ist das Absorptionsverhalten der polymeren Filme unter elektro-magnetischer Anregung im UV/vis-Bereich aufgetragen. Die bestimmten Absorptionsmaxima der Makromoleküle liegen im Bereich der nahen bis mittleren Ultraviolettstrahlung zwischen 300 und 350 nm, was den  $\pi$ - $\pi^*$  und n- $\pi^*$  Übergängen zugeordnet werden kann. Die Polymere **PL3a** und **PL3b** zeigen kongruente Maxima bei 321 nm im Film, das spektroskopische Verhalten ist also unbeeinflusst von der zusätzlichen Methylgruppe.

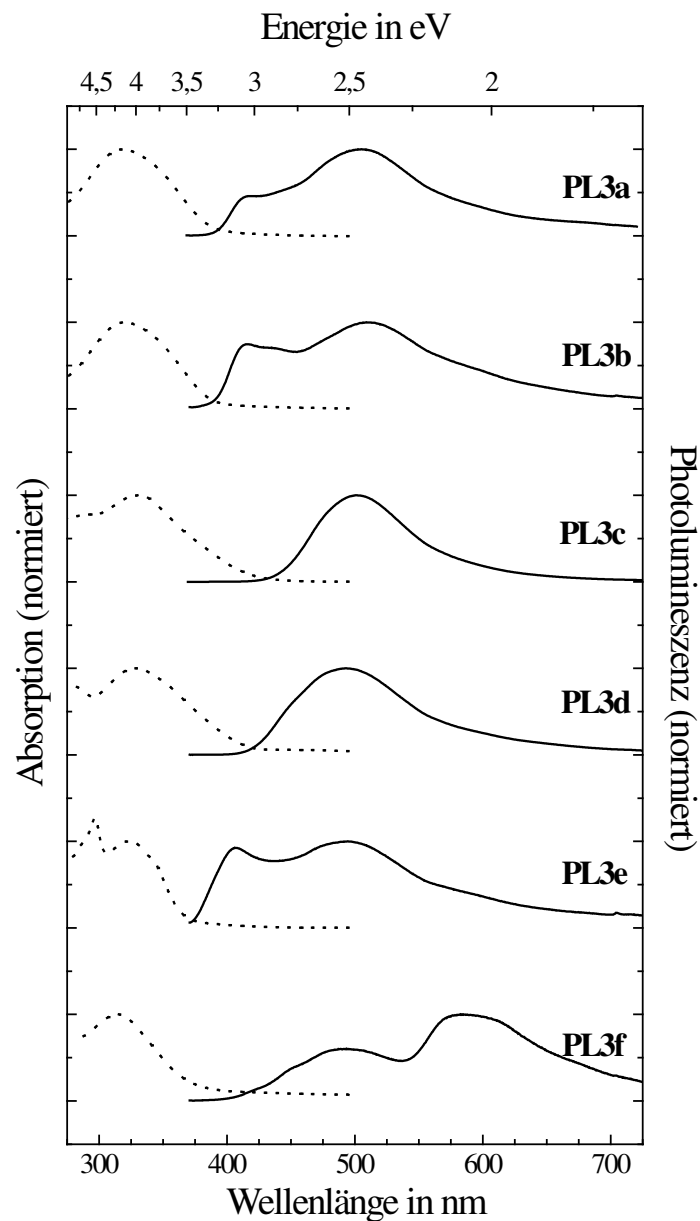
**Tabelle 11** Optische Eigenschaften der Polymere **PL3a-f** und **PL4**.

Polymer		PL3a	PL3b	PL3c	PL3d	PL3e	PL3f	PL4
$\lambda_{\max, \text{Abs}}^{\text{a}}$	in nm	308	316	331	326	324	312	354
$\lambda_{\max, \text{Abs}}^{\text{b}}$	in nm	321	321	333	330	325	315	356
$\lambda_{\max, \text{Abs}}^{\text{b}}$	in eV	3,86	3,86	3,72	3,76	3,82	3,94	3,48
Bandlücke <sub>opt</sub> <sup>c</sup>	in eV	3,1	3,2	2,9	3,0	3,3	3,2	3,1
$\lambda_{\max, \text{PL}}^{\text{d}}$	in nm	506	510	502	492	492	585	
$\lambda_{\max, \text{PL}}^{\text{d}}$	in eV	2,45	2,43	2,47	2,52	2,52	2,12	
Triplettenenergie	in eV	2,59	2,60	2,25	2,30	2,70	2,40	
Triplettenenergie	in nm	481	481	559	535	455	521	

a: Absorptionsmaximum in CHCl<sub>3</sub>-Lösung; b: Absorptionsmaximum im Film; c: erhalten aus dem Beginn der Absorption hoher Wellenlänge; d: Emissionsmaximum im Film, Anregung 355 nm; PL: Photolumineszenz.

Wird ein Phenylsubstituent gegen einen Naphthylsubstituenten ausgetauscht, ist eine bathochrome Verschiebung der Maxima auf etwa 330 nm zu beobachten, wie dies mit **PL3c** und **PL3d** gezeigt ist. Hier scheint die erhöhte Konjugation der mit den Naphthylsubstituenten versehenen Systeme die Ursache zu sein. Zudem ist ein deutlich verbreitertes Spektrum der beiden Polymere mit den Naphthylseitengruppen zu beobachten. Dies spricht für die Ausbildung eines Charge-Transfer-Überganges. Das Polymer mit dem Phenothiazinyl-substituenten **PL3f** zeigt eine ausgeprägte Schulter im niedrigerenergetischen Bereich. Diese Bande bei etwa 250 nm ist auf die Absorption des Phenothiazins zurückzuführen (hier nicht gezeigt).<sup>[155]</sup> Ähnliches Verhalten wird für das mit Carbazol substituierte **PL3e** gefunden. Hier wird eine Bande bei etwa 300 nm registriert, die dem  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang des Carbazols zuzuordnen ist.<sup>[156]</sup> Bei einem Vergleich der Absorptionsspektren von **PL3e** und **PL3f** ist festzuhalten, dass die Insertion eines Schwefelatoms eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums impliziert, verursacht durch die höhere Elektronendichte im

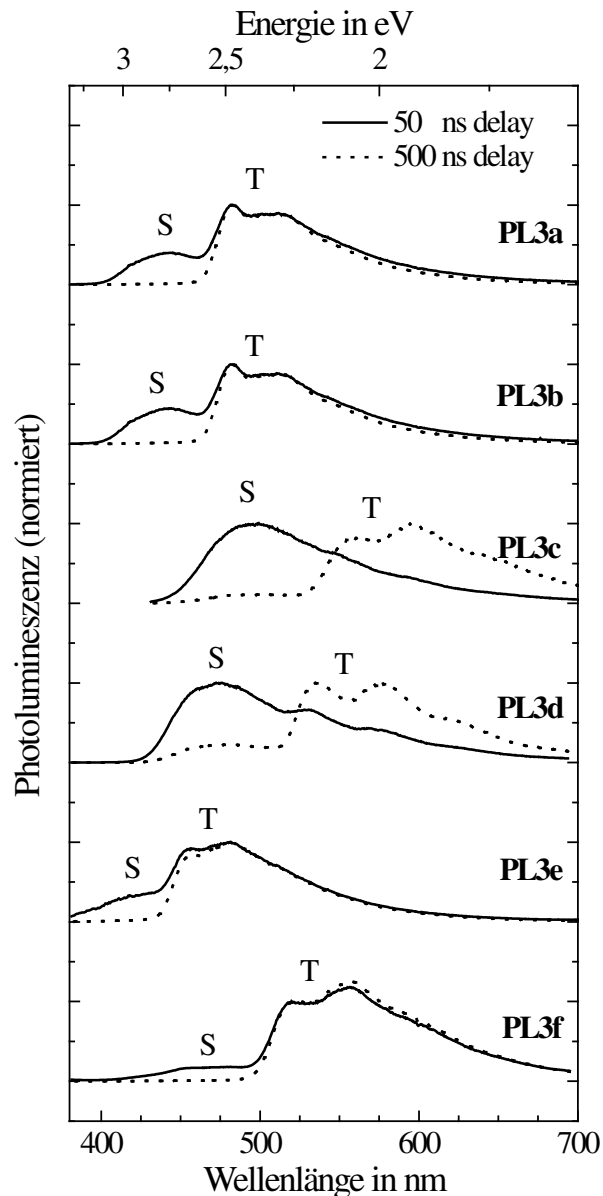
Phenothiazin, verglichen mit der des Carbazols. Der  $n\text{-}\sigma^*$  Übergang tertiärer Amine ist allgemein höherenergetisch bei etwa 210 nm lokalisiert (hier nicht mehr gezeigt).



**Abbildung 43** Absorptions- (gepunktete Linie) und Photolumineszenz-Spektren (durchgezogene Linie, Anregung 355 nm) der polymeren Filme **PL3a-f**.

Die Photolumineszenzspektren der Polymere bei Raumtemperatur in Abbildung 43 zeigen für **PL3a** und **PL3b** je zwei Maxima, lokalisiert bei etwa 410 nm (3,1 eV) beziehungsweise 500 nm (2,5 eV). Das carbazolylsubstituierte **PL3e** besitzt ebenfalls zwei Emissionsmaxima, von denen eines bei etwa 410 nm (3,1 eV) und das andere bei ca. 490 nm (2,5 eV) angesiedelt ist. **PL3e**, mit den Phenothiazinylsubstituenten, hat hingegen eine deutlich rotverschobene Emission. Das erste Emissionsmaximum liegt bei etwa 490 nm (2,5 eV) und das niedrig-energetische bei etwa 585 nm (2,1 eV). Ein gänzlich anderes Lumineszenzverhalten wird für

die beiden naphthylsubstituierten Polymere **PL3c** und **PL3d** mit nur einem Emissionsmaximum bei etwa 500 nm (2,5 eV) gefunden.



**Abbildung 44** Zeitaufgelöste Phosphoreszenzmessungen (50 ns durchgezogene Linie, 500 ns gepunktete Linie, Anregung bei 355 nm) der Polymere **PL3a-f** als Film.

Zudem werden im Folgenden die Photolumineszenzverhalten der Polymere durch Laseranregung zeitabhängig angegeben. Die bei 10 K gemessenen Emissionsspektren werden nach einer Verzögerungszeit von 50 ns beziehungsweise 500 ns aufgezeichnet und sind in **Abbildung 44** dargestellt. Durch die Aufnahme der Daten bis 80 ms wird sichergestellt, dass auch die langlebigen Signale Berücksichtigung finden. Für die Messungen bei 10 K, nach einer Verzögerungszeit von 50 ns, sind stark strukturierte Spektren bestimmbar. Für **PL3a** und **PL3b** wird eine nahezu deckungsgleiche Emission erhalten, die sich aus drei Banden

zusammensetzt: Die kurzwellige Schulter ist für beide Polymere bei etwa 430 nm (2,8 eV) lokalisiert, gefolgt von zwei sich überlagernden niederenergetischen Banden bei etwa 480 nm (2,5 eV) beziehungsweise 500 nm (2,3 eV). Ein ähnliches Verhalten zeigt das phenothiazin-substituierte **PL3f** mit einer leichten hypsochromen Verschiebung um etwa 0,2 eV. Die kurzwelligste Schulter ist jedoch weniger intensiv als bei **PL3a** oder **PL3b**. Bei einer Substitution mit Carbazol wird eine bathochrome Verschiebung um etwa 0,2 eV registriert und die hochenergetische Bande ist geringer ausgeprägt (**PL3e**). Konträr verhalten sich auch in diesem Falle die beiden mit den Naphthylsubstituenten versehenen Makromoleküle. Für **PL3c** kann nach einer Verzögerungszeit von 50 ns nur eine einzige Emissionsbande mit einem Maximum bei 490 nm (2,4 eV) registriert werden. Das Polymer **PL3d** mit der Substitution in 2-Position zeigt eine schwach strukturierte Emission mit einem Maximum bei 470 nm (2,6 eV). Beide Spektren besitzen einen deutlichen Anteil langwelliger Emission. Werden die bisherigen Ergebnisse mit den Daten verglichen, die bei einer Verzögerungszeit von 500 ns aufgezeichnet werden, ist allgemein festzuhalten, dass das höherenergetische Signal nicht mehr detektiert werden kann. Dies spricht dafür, dass es sich um die kurzlebigeren Singulettzustände handelt. Bei allen anderen Polymeren, außer den beiden mit den Naphthylsubstituenten **PL3c** und **PL3d**, verschwindet dieses kurzlebige höherenergetische Signal vollständig. Bei **PL3c** und **PL3d** ist weiterhin ein schwaches Abklingen dieser Bande auch bei einer Verzögerungszeit von 500 ns festzustellen.

Zusammenfassend zeigen nur die beiden mit den Naphthylsubstituenten ein zu den anderen Makromolekülen differenziertes optisches Verhalten. Im UV/vis-Spektrum ist für diese beiden Polymere ein deutliches Auslaufen der Absorption bei längeren Wellenlängen zu erkennen und während der Photolumineszenz nach einer Verzögerungszeit von 500 ns eine ausgesprochene Singulettmission messbar. Aus den aufgezeichneten Absorptionsspektren in verdünnter Lösung kann im Folgenden die optische Bandlücke der Materialien berechnet werden.

## Elektrochemische Eigenschaften

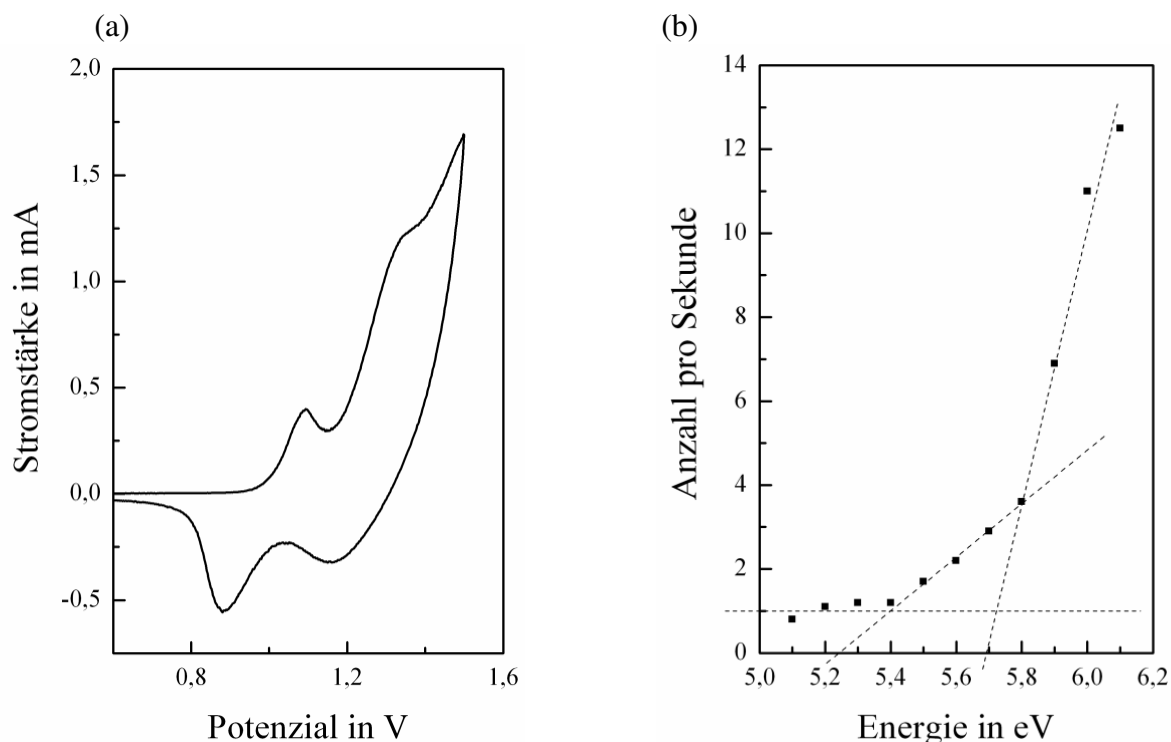
Um die energetischen Lagen der HOMO-Energieniveaus der synthetisierten Polymere zu bestimmen, werden zwei unterschiedliche Messmethoden angewandt. Einerseits wird auf die Cyclovoltammetrie dünner Filme zurückgegriffen, wie sie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben ist. Zum Anderen kann die Photo-Elektronen-Spektroskopie an Feststoffen als Messverfahren herangezogen werden.<sup>[157,158]</sup> Die LUMO-Energieniveaus organischer Verbindungen lassen sich aus deren Absorptionsverhalten abschätzen: Aus dem Beginn der Absorption bei hohen Wellenlängen kann die optische Bandlücke berechnet werden und die Differenzen zwischen HOMO-Energieniveaus und optischer Bandlücken ergeben die LUMO-Energien. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass das HOMO auf elektrochemischem und die Bandlücke auf optischem Weg erhalten werden. Alle bestimmten und berechneten Werte sind in Tabelle 12 (Seite 81) zusammengefasst und in Abbildung 47 (Seite 81) schematisch dargestellt.

Wie nicht anders zu erwarten, zeigen die strukturell ähnlichen Polymere **PL3a** und **PL3b** kaum eine Differenz in den energetischen Lagen ihrer Grenzorbitale. Etwas anders sieht es aus, wenn diese Ergebnisse mit dem carbazolyli-substituierten **PL3e** oder dem phenothiazinyl-substituierten **PL3f** verglichen werden. Beide zeigen im Vergleich zu **PL3a** jeweils ein tieferes HOMO, tieferes LUMO und eine etwas größere Bandlücke. Für **PL3e** wurden zwei klar separierte Energielevel, sowohl durch Cyclovoltammetrie wie auch durch Photo-Elektronen-Spektroskopie, registriert. Das erste liegt bei etwa -5,4 eV und das zweite bei -5,7 eV. Das aufgenommene Cyclovoltammogramm und das Photo-Elektronen-Spektrum von **PL3e** ist in Abbildung 45 (Seite 79) dargestellt. Als potentiell höheres HOMO-Energieniveau wird in der weiteren Betrachtung das entsprechend Höhere der beiden genutzt.

Durch die Verwendung von Naphthalinsubstituenten wird die Bandlücke hingegen kleiner, das HOMO steigt an und das LUMO liegt energetisch tiefer. Die naphthyl-substituierten Polymere **PL3c** und **PL3d** lassen sich im Vergleich zu **PL3a** demnach leichter oxidieren und reduzieren. Um die Eigenschaften der Naphthyl-derivate näher zu interpretieren, werden am Institut für Chemie der Universität Potsdam zusätzlich Simulationen mit einem TD-B3LYP/6-31G(d)-Basissatz an ausgewählten Strukturäquivalenten durchgeführt. Um einen Vergleich zu einem System mit relativ tief liegendem HOMO-Niveau herzustellen, werden diese Simulationen einerseits für das naphthyl-substituierte Molekül **ML3c** und für das carbazolyli-substituierte Molekül **ML3e** durchgeführt. Um die Simulationen zu vereinfachen, stellen im Folgenden nur monomere Bausteine die Diskussionsgrundlage dar, die Polymer-



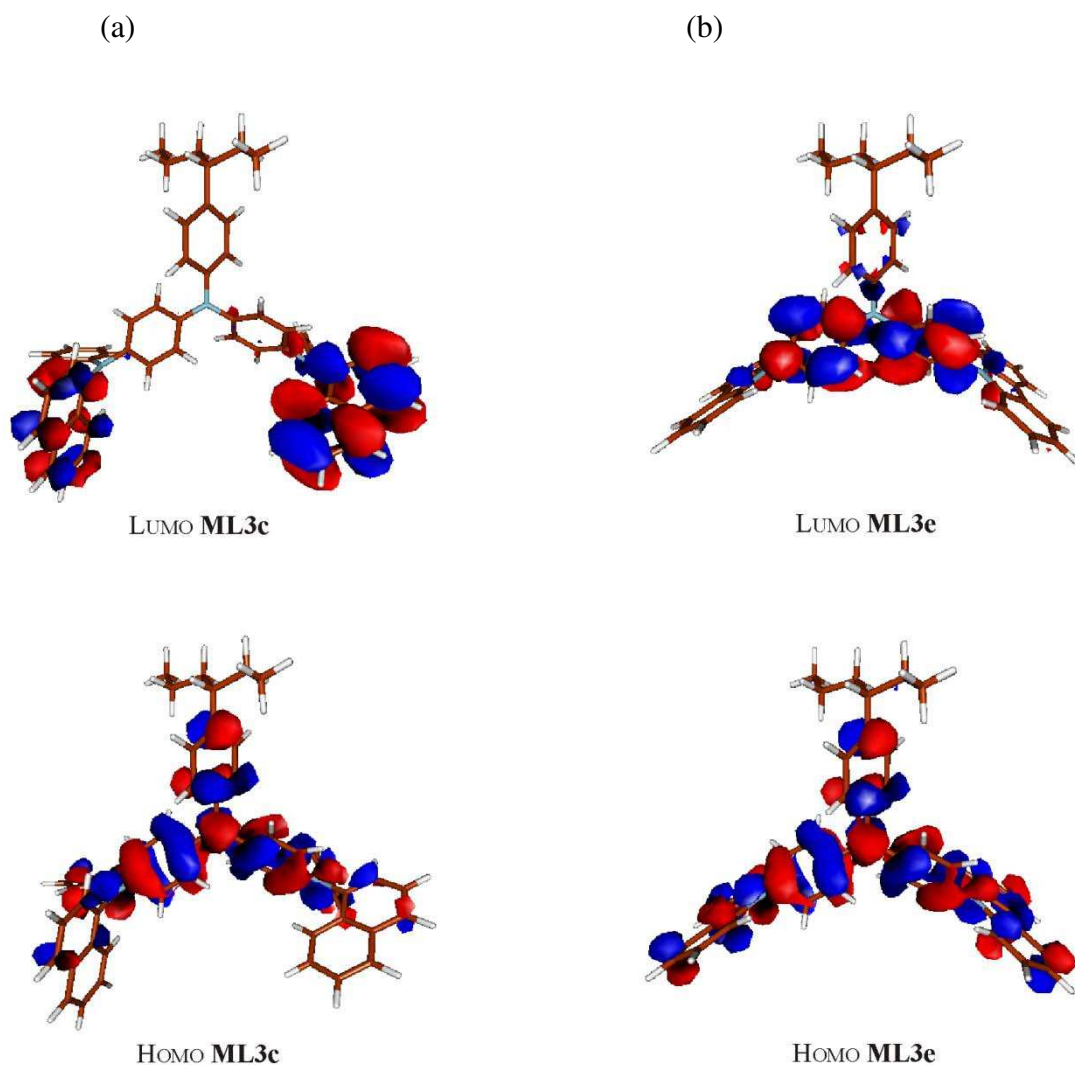
kette wird anhand einer kovalent gebundenen Hexylkette simuliert. Die berechneten Molekülorbitale sind in Abbildung 46 (Seite 80) dargestellt.



**Abbildung 45** (a) Cyclovoltammogramm von **PL3e** als Film auf einer Glaskohlenstoff-Elektrode; (b) Photoelektronen-Spektrum von **PL3e** gemessen als Pulver.

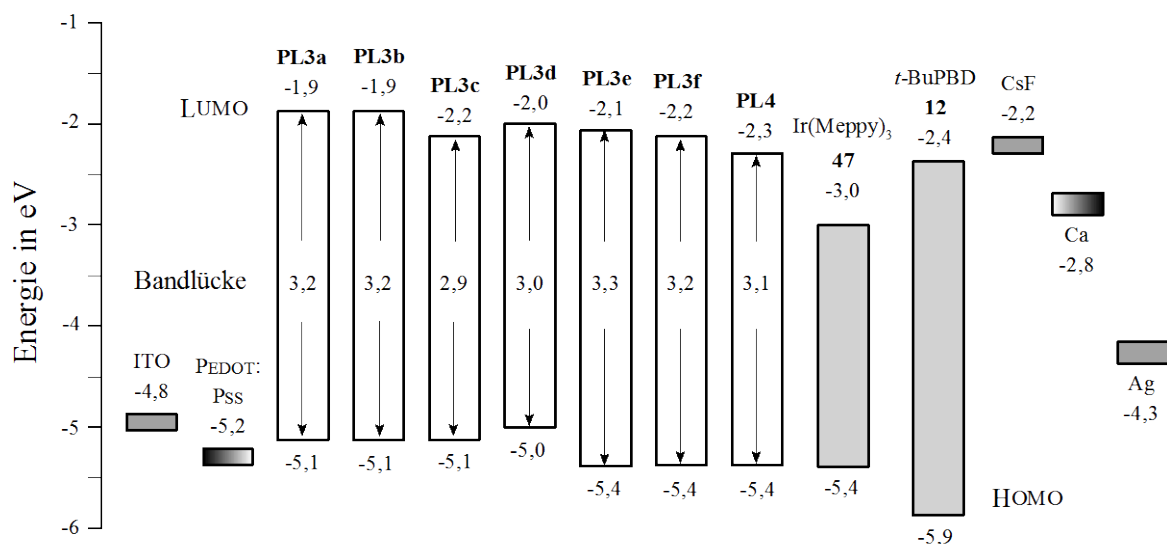
Für das Naphthylderivat **ML3c** zeigt sich eine gute Separation zwischen dem Molekülorbital des LUMOS und des HOMOS. Demgegenüber stellt sich bei dem Carbazolyderivat **ML3e** eine erhöhte Überlappung der beiden p-Molekülorbitale ein. Dies spricht einerseits für einen größeren Bindungscharakter des HOMOS und andererseits für einen geringeren Bindungscharakter des LUMOS dieses Materials. Für das naphthylsubstituierte Derivat **ML3c** ergibt sich ein etwas anderes Bild: Den Berechnungen zufolge impliziert der Naphthylsubstituent eine leichte Pyramidalisierung der Bindungen am Stickstoffatom, wodurch eine Überlappung der p-Molekülorbitale erschwert wird. Entsprechend liegt das HOMO-Energieniveau für diese Verbindung etwas höher und das LUMO-Niveau etwas tiefer. Dies korreliert qualitativ sehr gut mit den experimentellen Werten. Zudem wurde durch die durchgeführten Simulationen berechnet, dass die energetische Aufspaltung der Molekülorbitale für **ML3c** etwas geringer ist als im Falle von **ML3e**. Der erste angeregte Zustand  $S_1$  liegt damit niedriger und der HOMO-LUMO-Übergang zeigt eine Art Charge-Transfer-Charakter. Das Elektron aus dem  $\pi$ -System des HOMOS geht auf das  $\pi$ -System des LUMOS über, das wie in Abbildung 46 dargestellt, hauptsächlich am Naphthylsubstituenten lokalisiert ist. Auch dieser Charge-Transfer-

Charakter wird durch die relative Breite des Absorptionsspektrums des strukturäquivalenten Polymers bereits in Abbildung 43 deutlich.



**Abbildung 46** Simulierte Darstellung der Molekülorbitale am Beispiel von **76** (a) und **78** (b); LUMO oben, HOMO unten.

Die mit unterschiedlichen Messmethoden verifizierten energetischen HOMO-Lagen der Polymere stimmen untereinander sehr gut überein und korrelieren darüberhinaus hervorragend mit Literaturwerten verdampfbarer Moleküle äquivalenter Struktur (**PL3b**<sup>[159,160]</sup>, **PL3c**<sup>[161]</sup>, **PL3d**<sup>[162]</sup>, **PL3e**<sup>[163]</sup>, **PL4**<sup>[160]</sup>).



**Abbildung 47** Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der optischen Bandlücken der Polymere **PL3a-f** und **PL4**, sowie der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien der präparierten PLEDs.

**Tabelle 12** Elektrochemische Eigenschaften der Polymere **PL3a-f** und **PL4**.

Polymer		PL3a	PL3b	PL3c	PL3d	PL3e	PL3f	PL4
LUMO <sup>a</sup>	in eV	-1,9	-1,9	-2,2	-2,0	-2,1	-2,2	-2,3
HOMO <sup>b</sup>	in eV	-5,0	-5,1	-5,1	-5,1	-5,4	-5,3	-5,3
HOMO <sup>c</sup>	in eV	-5,1	-5,1	-5,1	-5,0	-5,4	-5,4	-5,4

a: LUMO-Energieniveau berechnet aus der Absorption; b: Cyclovoltammetrie; c: Photo-Elektronen-Spektroskopie.

Entsprechend den bestimmten energetischen HOMO- und LUMO-Lagen der lochleitenden Polymere werden diese für den Einsatz als Matrixmaterial in PLEDs sowohl mit einem passenden Triplettemitter, als auch einem elektronenleitenden Material mit angepasster LUMO-Lage aus dem Bereich der Moleküle mit geringer Molmasse, kombiniert. Als Elektronendonator kommt *tert*-BuPBD **12** zum Einsatz (LUMO -2,4 eV, HOMO -5,9 eV).<sup>[164]</sup> Um eine grüne Emission zu realisieren wird der in Abbildung 25 (Seite 40) dargestellte Iridium-Komplex Ir(Me-ppy)<sub>3</sub> **47** ausgewählt (LUMO -3,0 eV, HOMO -5,4 eV).<sup>[32]</sup> Mit diesen beiden Bausteinen und den lochleitenden Matrixpolymeren im Blend sollen die geeignetsten Lochleiterpolymere evaluiert werden und effiziente PLEDs realisierbar sein. Durch die bestimmten energetischen Lagen der Grenzorbitale können die energetischen Begebenheiten, wie sie in der PLED vorliegen, wie in Abbildung 47 schematisch illustriert werden.

## Verhalten im Bauteil

Um das Verhalten der synthetisierten Makromoleküle mit Elektronenüberschußcharakter als Lochleitermatrizes für Elektrolumineszenz zu beurteilen, werden phosphoreszente PLEDs in folgendem Aufbau realisiert: Glas/ITO/PEDOT:PSS/Polymer-Blend/CsF/Ca/Ag. Für den Polymer-Blend kommen 30 Gewichtsprozent *tert*-BuPBD **12** als elektronendefizitäres System und 8 Gewichtsprozent Ir(Me-ppy)<sub>3</sub> **47** als phosphoreszenter Dotierstoff zum Einsatz. Die Auswahl der Massenverhältnisse zwischen Loch- und Elektronenleiter und Triplettemitter werden so gewählt, dass eine Kristallisation der Moleküle mit niedriger Molmasse ausgeschlossen werden kann. In optischen Untersuchungen konnten homogene Polymerfilme nachgewiesen werden. Die Auswertung der Messergebnisse findet sich in Tabelle 13 und ist graphisch in Abbildung 48 (Seite 83) und Abbildung 49 (Seite 84) dargestellt. Unter der Prämisse, dass die Leistungscharakteristik von PLEDs eine ausgeprägte Schichtdickenabhängigkeit zeigt, werden für die hier stattfindende Ergebnisdiskussion nur Bauteile mit annähernd gleicher Schichtdicke ausgewertet. Die Schichtdicken der aktiven Schichten sind in Tabelle 13 notiert.

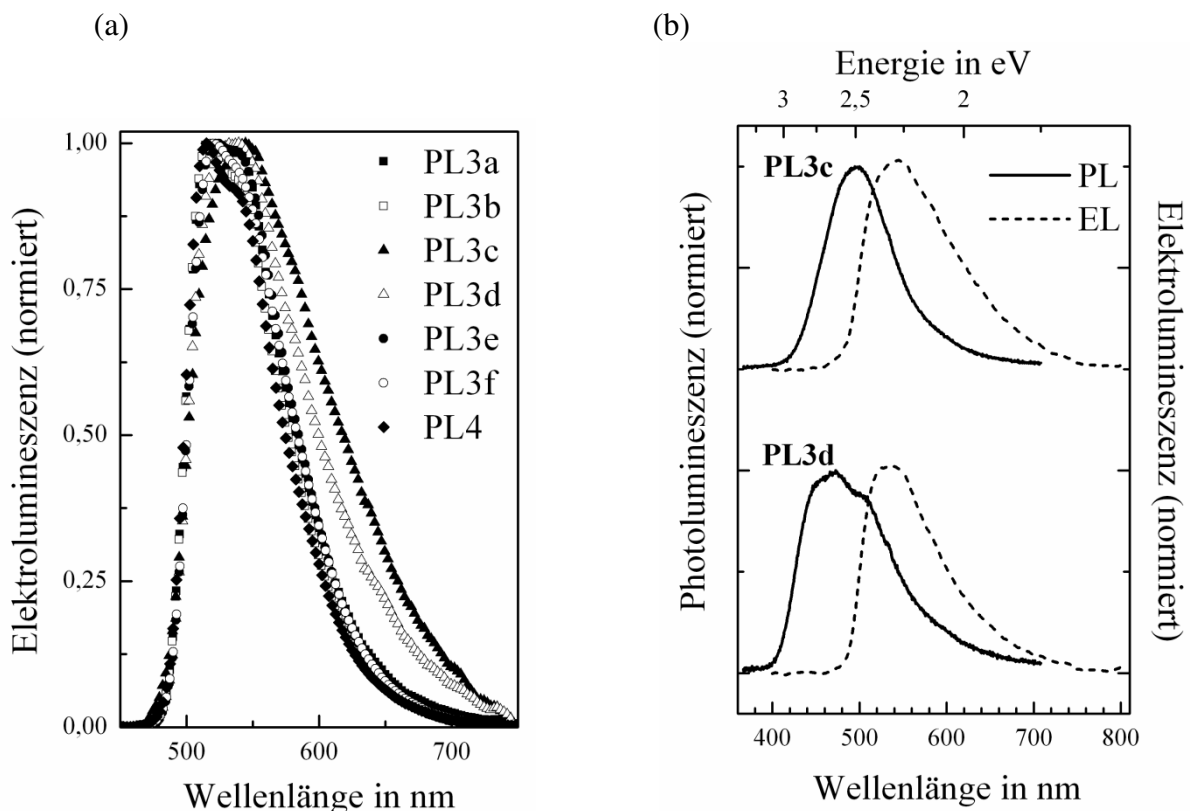
**Tabelle 13** Elektrolumineszenz-Charakteristika der molekular dotierten PLEDs aus **PL3a-f** und **PL4**.

Polymer		PL3a	PL3b	PL3c	PL3d	PL3e	PL3f	PL4
Schichtdicke	in nm	86	96	83	83	93	74	87
Stromeffizienz <sup>a</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	18,5	12,3	0,5	0,5	32,8	29,0	7,9
Stromeffizienz <sup>b</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	9,4	16,7	0,5	0,5	35,1	28,2	8,7
Stromdichte <sup>a</sup>	in mA cm <sup>-2</sup>	21	16	29	22	12	12	21
Einsatzspannung <sup>c</sup>	in V	2,9	2,8	3,3	4,1	3,0	2,9	3,0
Leuchtdichte <sup>d</sup>	in 10 <sup>3</sup> cd m <sup>-2</sup>	5,00	4,20	0,20	0,15	6,70	6,10	2,60
$\lambda_{\max, EL}$	in nm	517	519	545	539	522	520	515

a: @ 8 V; b: @ 100 cd m<sup>-2</sup>; c: @ 10 cd m<sup>-2</sup>; d: @ 10 V.

In Abbildung 48 (a) (Seite 83) ist das Elektrolumineszenzverhalten aller aufgebauten Bauteile dargestellt. Die Elektrolumineszenzmaxima aller PLEDs repräsentieren mit etwa 520 nm sehr gut das erwartete Maximum des verwendeten Emitters. Die Matrixpolymere **PL3a** und **PL3e** zeigen eine geringe Verbreiterung der spektralen Elektrolumineszenz-Halbwertsbreite und es wird eine geringfügige Erhöhung der langwelligen Schulter bei etwa 550 nm beobachtet. Die mit den Naphthylgruppen substituieren Polymere **PL3c** und **PL3d** zeigen demgegenüber neben einer Spektrenverbreiterung im langwelligen Bereich eine deutlich bathochrome

Verschiebung. Gleichzeitiges Beobachten einer bathochromen Verschiebung neben einem abgeflachten Kurvenverlauf im langwelligen Bereich lässt auf einen Zustand niedriger Energie schließen, was entweder auf ein Exciplex oder ein Elektroplex hindeutet. Unter Letzterem wird ein spezielles Exciplex verstanden, das nur nach elektrischer Anregung eines Systems beobachtet werden kann. Um die Frage zu erörtern, ob es sich hier um ein Exciplex oder ein Elektroplex handelt, werden zusätzlich spektroskopische Untersuchungen an den Blends der Moleküle geringer Molmasse mit den beiden Polymeren im Film vorgenommen. Die Photolumineszenzcharakteristika sind in Abbildung 48 (b) dargestellt und werden dort mit der Elektrolumineszenz der Bauteile verglichen. Es ist ersichtlich, dass die angesprochene bathochrome Verschiebung der Maxima und die Verbreiterung der Spektren eindeutig nur für den Fall der elektrischen Anregung zu beobachten ist; für rein optische Anregung kann keine Verschiebung registriert werden. Das beobachtete Phänomen ist also auf die Entstehung eines Elektroplexes bei Verwendung der beiden naphthylsubstituierten Polymere zurückzuführen.

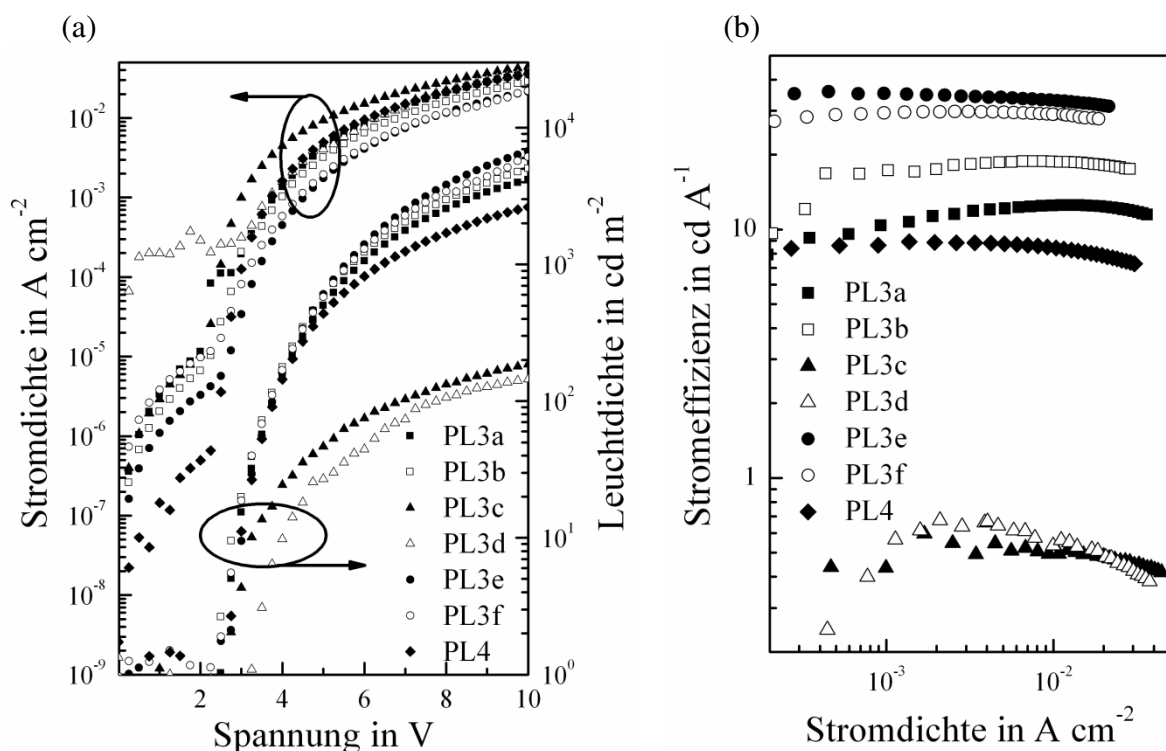


**Abbildung 48** (a) Elektrolumineszenz der PLEDs, (b) Vergleich von Photolumineszenz (durchgezogene Linien, Anregung bei 355 nm) und Elektrolumineszenz (gepunktete Linien) der beiden naphthylsubstituierten Polymere **PL3c** und **PL3d**.

Wie bereits beschrieben, liegen die Emissionsmaxima der beiden PLEDs aus den naphthylsubstituierten Polymeren **PL3c** und **PL3d** bei 545 nm (2,25 eV) und 539 nm (2,30 eV). Demgegenüber werden für **PL3a** und **PL3b** Emissionsmaxima von 517 nm (2,39 eV)

und 519 nm (2,40 eV) gefunden. Diese Elektrolumineszenzmaxima stimmen sehr viel besser mit literaturbekannten Werten des eingesetzten Emitters überein (512 nm, 2,42 eV).<sup>[165]</sup> Die hier untersuchten naphthylsubstituierten Polymere sorgen also für eine niedrigerenergetischere Emission des Emitters.

Die Leistungscharakteristika der präparierten PLEDs sind in Abbildung 49 dargestellt. Es ist sowohl die Stromdichte als auch die Leuchtdichte in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. Abbildung 49 (b) gibt die logarithmische Auftragung der Stromeffizienz gegen die Stromdichte wieder. Tabellarisch sind ausgewählte Kenndaten in Tabelle 13 (Seite 82) zusammengetragen.



**Abbildung 49** (a) Stromdichte und Leuchtdichte der PLEDs aufgetragen gegen die angelegte Spannung, (b) logarithmische Darstellung der Effizienz gegen die Stromdichte.

Werden die Ergebnisse der phenylsubstituierten Makromoleküle **PL3a** und **PL3b** mit den Polymeren mit Carbazol- und dem Phenothiazinsubstituenten (**PL3e** und **PL3f**) verglichen, wird deutlich, dass die bestimmten Effizienzen bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$  sehr gut mit Hilfe der entsprechenden HOMO-Energielagen erklärbar sind. Die höchsten Effizienzen werden mit **PL3e** und **PL3f** erreicht, deren HOMO-Energieniveaus mit -5,4 eV am niedrigsten liegen. Die beiden mit den Phenylsubstituenten versehenen Polymere **PL3a** und **PL3b** haben mit etwa -5,1 eV die gleiche energetische Lage des HOMO-Niveaus. Dennoch zeigt **PL3b** eine etwas bessere Effizienz im Bauteil. Einziger Unterschied beider Polymere ist die zusätzliche

Methylgruppe in **PL3b**, die möglicherweise für ein anderes Packungsverhalten im festen Film verantwortlich ist.

Hinsichtlich der erzielten maximalen Stromeffizienzen und Leuchtdichten der PLEDs erweist sich das Polymer mit dem Carbazoly substituenten **PL3e** als das geeignetste Matrixmaterial. Es kann eine Stromeffizienz von  $35,1 \text{ cd A}^{-1}$  bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$  und eine Leuchtdichte von  $6700 \text{ cd m}^{-2}$  bei einer angelegten Spannung von 10 V gemessen werden (Tabelle 13, Seite 82). Ähnliche Messergebnisse liefert der Phenothiazin substituent in **PL3f**, mit einer Effizienz von  $28,2 \text{ cd A}^{-1}$  bei  $100 \text{ cd m}^{-2}$  und einer Leuchtdichte von  $6100 \text{ cd m}^{-2}$  bei 10 V angelegter Spannung.

Im direkten Vergleich hierzu besitzt das polymere Derivat **PL4** des TPD trotz annähernd gleicher Lage des HOMO-Energieniveaus eine deutlich schlechtere Charakteristik als Lochleitermatrix. Die Effizienz bei einer Leuchtdichte von  $100 \text{ cd m}^{-2}$  wird mit  $8,7 \text{ cd A}^{-1}$  bestimmt und es ergibt sich nur eine Leuchtdichte von  $2600 \text{ cd m}^{-2}$  bei einer angelegten Spannung von 10 V. Die Ausbildung eines nachteiligen Exciplexes zwischen TPD **10** und *tert*-BuPBD **12** ist literaturbekannt.<sup>[166]</sup> Im vorliegenden Fall ist jedoch weder eine Verbreiterung des Elektrolumineszenzspektrums noch eine Rotverschiebung zu beobachten, was auf das Vorhandensein eines Exciplexes schließen ließe. Das Emissionsmaximum des Bauteils ist bei 515 nm lokalisiert und liegt damit sehr gut im erwarteten Bereich.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die beiden dargestellten Polymere **PL3e** und **PL3f** (Carbazolyl- bzw. Phenothiazinyl substituenten) hinsichtlich ihrer Leistungscharakteristik als Lochtransportmatrix in PLEDs, bei weitem besser geeignet scheinen als das Vergleichspolymer **PL4**. Um die Ursache hierfür zu finden ist es hilfreich, die Triplettenergien der Substanzen in der aktiven Schicht genauer zu betrachten. SUZUKI *et al.* bestimmten die Triplettenergie der Phosphoreszenz bei einer Temperatur von 8 K.<sup>[81]</sup> Sie fanden für TPD **10** eine Triplettenergie von 2,36 eV und für *tert*-BuPBD **12** 2,46 eV. Zudem liegt die Triplettenergie des von den Autoren eingesetzten Triplettemiters TEG ebenfalls bei 2,36 eV. Durch die exakt gleiche Lage der Triplettenergien von Emitter und Lochleiter wurde ein Energietransfer zwischen beiden prognostiziert. Dieser ungewünschte Energieübertrag von Emitter zu Lochleiter könnte durch Matrixmaterialien mit einer deutlich höheren Triplettenergieniveaulage minimiert werden. Der verwendete Triplettemitter Ir(Me-ppy)<sub>3</sub> **47** hat eine Triplettenergie von 2,4 eV.<sup>[167]</sup> Die beiden naphthyl substituierten Polymere **PL3c** und **PL3d** liegen mit 2,25 eV beziehungsweise 2,30 eV deutlich darunter, ein Energietransfer ist damit unterbunden und effiziente Bauteile theoretisch möglich. Für die beiden phenyl substituierten Polymere **PL3a** und **PL3b** (etwa 2,60 eV) zeigt sich mit einer Differenz von

etwa 0,2 eV eine ausreichend große Energiebarriere, um den Transfer von angeregten Zuständen vom Emitter auf den Lochleiter zu unterbinden. Die mit 2,70 eV bestimmte Triplettenergie von **PL3e**, mit dem Carbazolylsubstituenten, liegt mit einer Differenz von 0,3 eV noch weiter über der des Triplettemitters und stellt die höchste energetische Lage der Triplettzustände aller betrachteten Polymere dar. Ein Energietransfer ist somit auch auf diese Matrix nicht zu erwarten. Die Triplettenergie des Polymers **PL3f** liegt hingegen ebenfalls wie die des Emitters bei 2,40 eV. Den bisherigen Überlegungen zu Folge sollte es damit ohne weiteres möglich sein, dass in diesem System die angeregten Zustände vom Emitter auf den Lochleiter übergehen und dort strahlungslos rekombinieren. Dagegen spricht allerdings die erstaunlich gute Effizienz und Leuchtdichte dieses Bauteils.

Eine weitere Erklärung der Unterschiede der verwendeten Materialien als Lochtransportmatrix könnte in deren Lochmobilität zu finden sein. Es werden mit dem polymeren Derivat **PL4** des TPD und dem carbazolylsubstituierten Makromolekül **PL3e** organische Feldeffekttransistoren (OFETs) präpariert, wodurch Rückschlüsse auf die Mobilität von Ladungsträgern im elektrischen Feld möglich sind. Die Mobilität der Löcher beziehungsweise Defektelektronen ist für **PL4** zu  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Demgegenüber ergibt sich für das Polymer **PL3e** eine Lochmobilität von  $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Vergleichsweise können die von McKEOWN *et al.* publizierten Werte für **PL3f** ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) und **PL3a** ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) angeführt werden.<sup>[148]</sup> Die Elektronenmobilität von *tert*-BuPBD **12** in PS liegt zwischen  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[168]</sup> Zu beachten ist hierbei, dass die Polymere als Substanz untersucht wurden und nicht, wie dies in den PLEDs der Fall ist, als Blendsysteme mit den Molekülen geringer Molmasse; die gemessenen Mobilitäten der reinen Makromoleküle sind also in den Blendbauteilen wahrscheinlich nicht zu erreichen.

Werden diese bestimmten Mobilitäten mit den Messergebnissen der Elektrolumineszenz verglichen, kann die relativ gute Lochmobilität des polymeren Derivates von TPD **PL4** als möglicher Faktor für dessen schlechtes Abschneiden in der PLED angeführt werden. Die synthetisierten Polymere **PL3a**, **PL3e** und **PL3f** mit der Grundstruktur eines Triarylamins zeigen alle Lochmobilitäten im Bereich von etwa  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und liegen damit eher in der Größenordnung der Elektronenmobilität des *tert*-BuPBD **12** in einer Matrix aus PS. Um möglichst effiziente und helle Einschicht-PLEDs zu realisieren, ist es ausgesprochen wichtig, dass sich die Mobilität beider Ladungsträger möglichst ausgeglichen präsentiert. Hierdurch wird verhindert, dass eine Anreicherung einer bestimmten Ladungsart bevorzugt ist. In Bauteilen aus verdampfbaren Molekülen kann sehr einfach durch die Variation der verschiedenen Schichtdicken Einfluss genommen werden. In polymeren Einschicht-PLEDs



besteht an dieser Stelle nur die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Blends zu verändern. Die Lochmobilität von **PL4** befindet sich in einem Bereich von etwa  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und damit um etwa drei Größenordnungen höher als die Elektronenmobilität von **12** in PS. Somit würden die Löcher in diesem System die Majoritätsladungsträger darstellen. Die Rekombinationszone der Exzitonen liegt in diesem Fall sehr nahe an der Grenzfläche zur Kathode. Diese Eigenschaft lässt auf eine vergleichsweise kurze Lebensdauer dieses Bauteils schließen.<sup>[33]</sup>

In Abbildung 49 (b) (Seite 84) ist die logarithmische Darstellung der Effizienz gegen die Stromdichte aufgetragen. Hier wird für das pTPD-Derivat **PL4** eine geringe Effizienzabnahme bei ansteigender Stromdichte beobachtet. Solch eine Effizienzabnahme ist mit einer ungewünschten Triplet-Triplet-Annihilation zu begründen und impliziert eine gewisse Unausgewogenheit in der Balance der ladungstransportierenden Einheiten.<sup>[169]</sup> Für die Polymere **PL3e** und **PL3f** hingegen wird bis  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  eine solche Abnahme nicht registriert. Dieses Ergebnis unterstreicht damit die Überlegungen, die soeben durch die unterschiedlichen Lochmobilitäten der Materialien angeführt wurden. Die höhere Effizienz dieser Matrixmaterialien bei gleicher Stromdichte ist ein weiterer Hinweis auf ein gut balanciertes Bauteil.

Abschließend bleibt für die Untersuchungen aller Lochleiterstrukturen festzuhalten, dass sich zwei Materialien auf Grund ihrer positiven Ergebnisse als Matrixpolymere für weitere Versuche besonders hervorheben. Dies ist das carbazolyli-substituierte Polymer **PL3e** und das phenothiazinyl-substituierte Polymer **PL3f**. Diese beiden Strukturen sind wegen der erzielbaren Helligkeiten und Stromeffizienzen dafür prädestiniert, in anschließenden Studien - wie zum Beispiel der Darstellung und Untersuchung von Copolymerisaten - eingesetzt zu werden.

## 4.2.2 Auswahl neuer Elektronenleiterpolymere

Im Fokus dieses Kapitels liegt die Darstellung elektronendefizitärer Makromoleküle.

Bemerkenswert ist die Grundstruktur des Phenylbenzimidazols, wie zum Beispiel in TBPI **13** (Abbildung 9, Seite 14), einem in OLEDs zur Elektronenleitung häufig eingesetzten verdampfbaren Molekül.<sup>[170,171,172,173,174,175,176,177]</sup> Durch seine propellerartige Struktur besitzt es mit 120 °C eine für organische Moleküle relativ hohe Glastemperatur. Die energetische Lage des LUMO-Niveaus ist mit -2,7 eV angegeben und somit sehr gut an das Energieniveau vieler Iridium-Komplexe angepasst (etwa -2,4 eV); das HOMO-Energieniveau liegt bei -6,2 eV und damit deutlich unter den entsprechenden Grenzorbnal-niveaus häufig verwendeter Substanzen mit lochleitendem Charakter.<sup>[161]</sup> DEBEAUX stellte eine Reihe verdampfbarer Moleküle auf der Basis von Phenylbenzimidazolen her und untersuchte deren Tauglichkeit als Elektronenleitermaterial in OLEDs. Zudem entwickelte er Strukturen, die durch Einführung einer Styrol-funktionalität polymerisationsfähig wurden.<sup>[178]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Monomere für Polymerisationen genutzt. Auf die Polymerisate dieser Verbindungen und die Ergebnisse aus den mit diesen Makromolekülen präparierten PLEDs wird im Folgenden detailliert eingegangen.

### Monomere

Die von DEBEAUX synthetisierten monomeren Phenylbenzimidazolderivate sind in Abbildung 50 schematisch dargestellt und wurden dem Autor freundlicherweise vom Labor für Elektrooptik am Insitut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig für eine Polymerisation und die Charakterisierung der erhaltenen Makromoleküle überlassen. Für detaillierte Ausführungen zu den Monomersynthesen sei auf die Arbeiten von DEBEAUX verwiesen.<sup>[178,179]</sup>

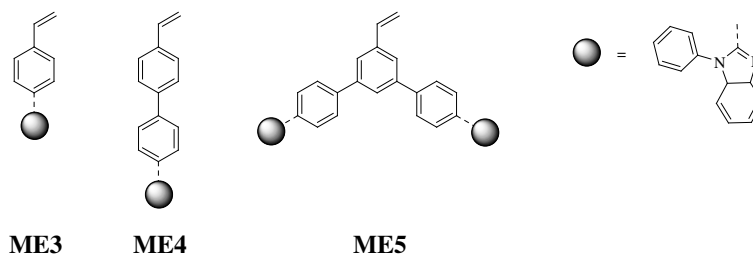
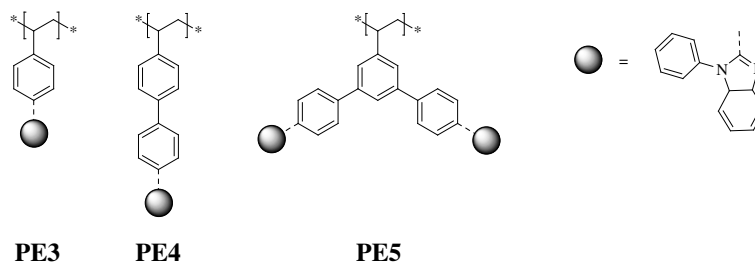


Abbildung 50 Verwendete Monomere ME3 - ME5 auf Phenylbenzimidazolbasis.

## Polymere

### Polymeranalytik

Unter den bereits beschriebenen Bedingungen einer freien radikalischen Polymerisation (2 mol-% Initiator, frisch destilliertes Tetrahydrofuran, 50 °C, 78 h) werden die Monomere **ME3** - **ME5** mit den Phenylbenzimidazolgrundeinheiten polymerisiert. Die sich daraus ergebenden Strukturen der Makromoleküle sind in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 51** Polymere **PE3** - **PE5** auf der Basis von Phenylbenzimidazolen.

Tabelle 14 (Seite 90) gibt die polymeranalytischen Charakteristika der elektronenleitenden Matrixpolymere **PE3**, **PE4** und **PE5** wieder. Die Makromoleküle werden unter den angegebenen Bedingungen in durchschnittlichen Ausbeuten von etwa 70 % erhalten. Beide in *para*-Position an das Styrol gebundenen Phenylbenzimidazole **PE3** und **PE4** zeigen mit Polydispersitätsindizes von unter 2 relativ einheitliche Molmassen. Das *meta*-verzweigte Diphenylbenzimidazol **PE5** weist hingegen mit 3,19 einen deutlich höheren Polydispersitätsindex, sowie deutlich höhere zahlen- beziehungsweise massenmittlere Molmassen auf. Im Gelpermeationschromatogramm wird zudem eine Bimodalität detektiert, was ein Hinweis dafür sein kann, dass die Polymerisation entweder dem Trommsdorff-Effekt unterlag oder Übertragungsreaktionen stattfanden. Da in den aufgezeichneten Kernresonanzspektren und mit anderen spektroskopischen Methoden keine Veränderung zu den nicht verzweigten Spezies **PE3** und **PE4** festgestellt werden kann, wird dieses Phänomen nicht weiter untersucht. Die bestimmten Glastemperaturen zeigen eine eindeutige Abhängigkeit hinsichtlich Struktur und sterischem Anspruch der Substituenten am Polystyrenrückgrat. **PE3**, mit der sterisch anspruchslosesten Seitengruppe an der PS-Hauptkette, hat mit 183 °C erwartungsgemäß die tiefste Glasstufe. Die Glasstemperatur nimmt nun mit der Größe der Substituenten und damit deren sterischem Anspruch kontinuierlich zu. Demzufolge erreicht der Glasübergang von **PE4** 209 °C und derjenige des *meta*-verknüpften Diadduktes **PE5**

226 °C. Die voluminösen Substituenten, die in *para*- beziehungsweise *meta*-Stellung an jedem Phenylring des Styrols kovalent gebunden sind, sorgen somit für eine Versteifung der Polymerkette.

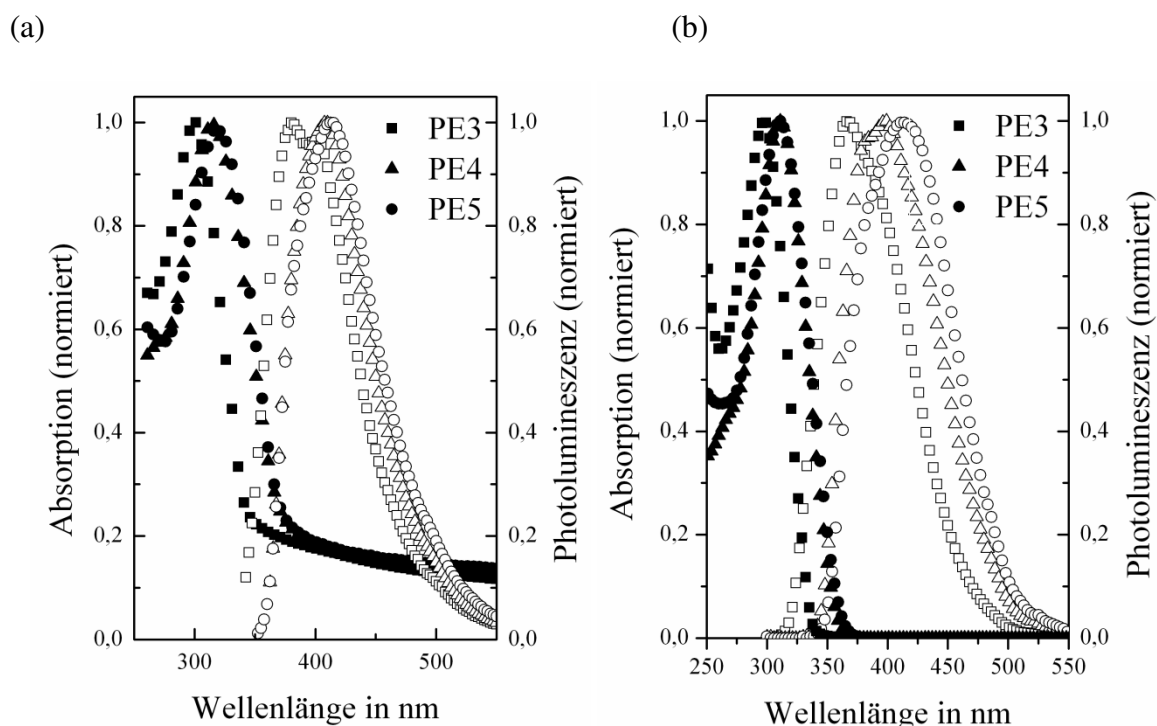
**Tabelle 14** Überblick der analytischen Ergebnisse der Polymere **PE3** - **PE5**.

Polymer		PE3	PE4	PE5
Ausbeute in %		69	71	74
Molmassen <sup>a</sup> in 10 <sup>3</sup> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>n</sub>	22	18	51
	M <sub>w</sub>	40	33	163
	PDI	1,8	1,9	3,2
Glasstufe in T <sub>g</sub> <sup>b</sup>	in °C	183	209	226

a: GPC in THF mit PS-Standards; b: DSC.

## Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Makromoleküle als feste Filme, sowie als Lösungen in Chloroform, sind in Abbildung 52 dargestellt und ausgewählte Daten in Tabelle 15 zusammengefasst (Seite 91). Zusätzlich finden sich in dieser Tabelle die aus dem Beginn der langwelligen Absorptionsbanden berechneten optischen Bandlücken. Bei einem Vergleich der Absorptions-Maxima von Lösung und Film wird nur die erwartete geringe bathochrome Verschiebung registriert, die auf intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die Filme von **PE4** und **PE5** unterscheiden sich sowohl in ihrem Absorptions- wie auch in ihrem Photolumineszenzverhalten kaum. Beide zeigen Absorptionsmaxima von annähernd 315 nm und Photolumineszenzmaxima von etwa 410 nm. Im Vergleich dazu liegt die Emission des polymeren Phenylbenzimidazolderivates **PE3**, ohne zusätzlichen Aromaten zwischen Styrylfunktionalität und Phenylbenzimidazol, mit 270 nm (Absorption) und 370 nm (Photolumineszenz) deutlich blauverschoben. Der Grund für die bathochrome Verschiebung von **PE4** beziehungsweise **PE5** zu **PE3** ist deren vergleichsweise größere Konjugation durch die zusätzlichen aromatischen Strukturen. Diese Konjugationserhöhung bewirkt eine Verringerung der optischen Bandlücke und damit die bathochrome Verschiebung der Maxima. **PE5** besitzt wegen der *meta*-Verknüpfung ungefähr die gleiche Konjugationslänge wie **PE4**, was den nur geringen Unterschied der optischen Bandlücke beider Materialien erklärt.



**Abbildung 52** Absorption (volle Symbole) und Photolumineszenz (leere Symbole, Anregungswellenlänge  $\lambda^{ex} = 300$  nm) der Polymere ■ PE3, ● PE4 und ▲ PE5; (a) Film, (b) Lösung in Chloroform.

**Tabelle 15** Optische Eigenschaften der Polymere PE3 - PE5 bei 25 °C.

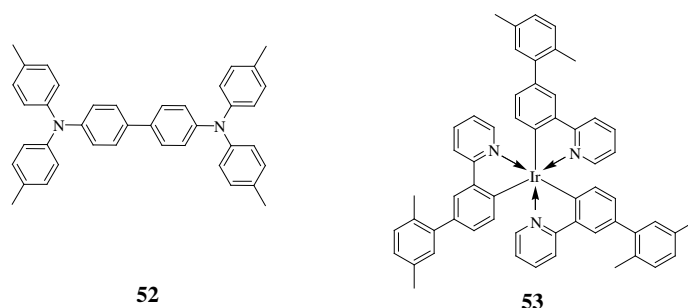
Polymer		PE3	PE4	PE5
$\lambda_{max, Abs}^a$	in nm	287	311	311
$\lambda_{max, Abs}^b$	in nm	300	315	319
$\lambda_{max, Abs}^b$	in eV	4,13	3,94	3,89
$\lambda_{max, PL}^a$	in nm	367	399	413
$\lambda_{max, PL}^b$	in nm	381	408	413
$\lambda_{max, PL}^b$	in eV	3,25	3,04	3,00
Bandlücke <sub>opt</sub> <sup>c</sup>	in eV	3,7	3,5	3,5

a: Lösung in Chloroform; b: Film; c: erhalten aus dem Beginn der langwelligen Absorption; Abs: Absorption; PL: Photolumineszenz, Anregungswellenlänge 300 nm.

Durch cyclovoltammetrische Messungen an **PE5** konnte die HOMO- und LUMO-Lage dieses Materials bestimmt werden. Es ergibt sich ein HOMO-Energieniveau von -6.3 eV und ein LUMO-Niveau von -2.0 eV. Die Reduktion liegt jedoch bereits im Beginn der Abscheidung des Grundelektrolyten. Die Lage der Energieniveaus korreliert gut mit der des verdampfenden Moleküls TPBI **13** (HOMO -6,0 eV; LUMO -2,3 eV).<sup>[178]</sup>

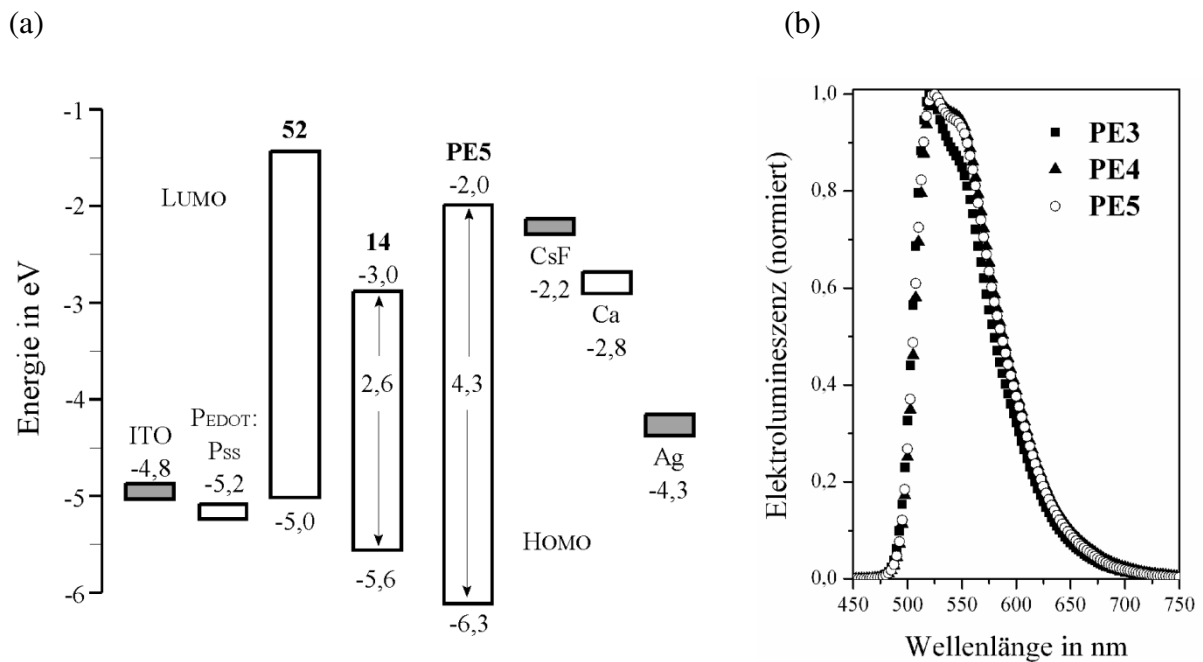
## Verhalten im Bauteil

Um die Eigenschaften der Polymere als Elektronentransportmatrizes in PLEDs zu untersuchen, werden diese mit den in Abbildung 53 dargestellten verdampfbaren Molekülen molekular dotiert und als aktive Schicht benutzt. Dies sind das häufig eingesetzte Lochtransportmolekül *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methylphenyl)-benzidin TTB (Synthon Chemicals GmbH & Co. KG) **52** und der phosphoreszente Iridium-Komplex Ir(2-(2,5-Dimethyl-biphenyl-3-yl)-pyridin)<sub>3</sub> (MERCK KGaA) **53**.



**Abbildung 53** Dotierstoffe für die aktive Schicht der PLEDs aus den Polymeren **PE3** - **PE4**. Lochleitermaterial **52** TTB, Triplettmitter **53**.

Die Energielagen des Emitters **53** sind nicht bekannt. Wird jedoch von Ir(ppy)<sub>3</sub> **14** als Basissystem ausgegangen und berücksichtigt, dass der 2,5-Dimethylphenylsubstituent kaum einen induktiven Effekt am Phenylpyridinliganden ausübt, kann im Folgenden näherungsweise angenommen werden, dass beide Emitter die gleiche Lage der Grenzorbitale besitzen (LUMO -3,0 eV, HOMO -5,1 eV).<sup>[180]</sup> Die Lage der Grenzorbitale von **PE5** wird über Cyclovoltammetrie bestimmt (HOMO -6,3 eV, LUMO -2,0 eV). In den Polymeren **PE3** - **PE5** ist ferner das Phenylbenzimidazol hauptsächlich für die Lage der Grenzorbitale verantwortlich. Es kann daher näherungsweise davon ausgegangen werden, dass sich die HOMO- und LUMO-Energieniveaulagen der Makromoleküle in den gleichen energetischen Bereichen bewegen. Die zusätzlichen Aromaten sorgen lediglich für eine geringe Erhöhung der Konjugation. Dementsprechend sinkt die optische Bandlücke in der Reihe **PE3** > **PE4** > **PE5**. Die Energielage des HOMO-Niveaus von **52** ist mit -4,98 eV angegeben und liegt damit in dem Bereich des verdampfbaren Moleküls TPD **10** mit ähnlicher Struktur.<sup>[181]</sup> Mit den aufgestellten Annahmen kann das in Abbildung 54 (a) (Seite 93) für alle Phenylbenzimidazolpolymere ideal schematisierte Energiediagramm für die präparierten PLEDs aufgestellt werden.



**Abbildung 54** (a) Darstellung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der Polymere **PE3-PE5** am Beispiel von **PE5** und der Dotierstoffe **14** (beziehungsweise **47**) sowie der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien der PLEDs; (b) Elektrolumineszenz bei 10 V der PLEDs mit **PE3** ■, **PE4** ▲ und **PE5** ○ als Elektronenleitermatrizes.

Die Blends, die die aktiven Emissionsschichten der PLEDs darstellen, bestehen aus 30 Masse-% TTB **52** und 8 Masse-% Iridium-Komplex **53** hinsichtlich eingesetzter Menge an Polymer. Bei den gewählten Masseverhältnissen wird keinerlei Kristallisation der niedermolekularen Dotierstoffe beobachtet. Die allgemeine Schichtabfolge der präparierten Bauteile ist wie folgt: Glas/ITO/PEDOT:PSS/Polymer-Blend/CsF/Ca/Ag. Die Abbildungen 54 (b) und 55 (Seite 95) zeigen die erhaltenen Ergebnisse der Bauteilcharakterisierungen. Leuchtdichte wie Stromeffizienz gegen die angelegte Spannung sind in Abbildung 55 aufgetragen und in Abbildung 54 (b) ist das Elektrolumineszenzspektrum der PLEDs bei einer Spannung von 10 V dargestellt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln sind im Folgenden nur Bauteile ausgewählt, die vergleichbare Schichtdicken des aktiven Materials aufweisen. Die Emissionsschichtdicken der hier zur Diskussion herangezogenen PLEDs belaufen sich auf etwa 90 nm und sind in Tabelle 16 notiert (Seite 94).

Bei der Betrachtung der Elektrolumineszenzspektren wird deutlich, dass für alle Bauteile das Emissionsmaximum bei etwa 522 nm liegt. Dennoch zeigt **PE3**, ohne den zusätzlichen Phenylring zur polymeren Hauptkette, ein geringfügig anderes Verhalten mit einer nur wenig ausgeprägten Schulter bei einer Wellenlänge von etwa 545 nm. Bei den anderen beiden Matrizes **PE4** und **PE5** tritt diese Schulter deutlicher als lokales Maximum hervor. Überdies ist die spektrale Halbwertsbreite der Emission für diese beiden Bauteile größer als die der PLED mit **PE3** als elektronenleitende Matrix. Die Intensitätszunahme einer

additiven Schulter könnte in der Ausbildung eines Exciplexes begründet sein. Bei ansteigender Spannung ist allerdings keine Zunahme dieses lokalen Maximums bei 545 nm relativ zu dem bei 522 nm zu beobachten (hier nicht gezeigt). Eine Emission der Matrix kann ebenfalls ausgeschlossen werden; die gemessenen Photolumineszenzmaxima der Matrix liegen bei etwa 400 nm. Eine abschließende Erklärung für dieses Phänomen kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Da die Emission der Matrixmaterialien im Wellenlängenbereich der Elektrolumineszenz nicht erfolgt, ist von einem effizienten Energieübertrag zwischen Matrixmolekülen und dem phosphoreszenten Dotierstoff auszugehen.

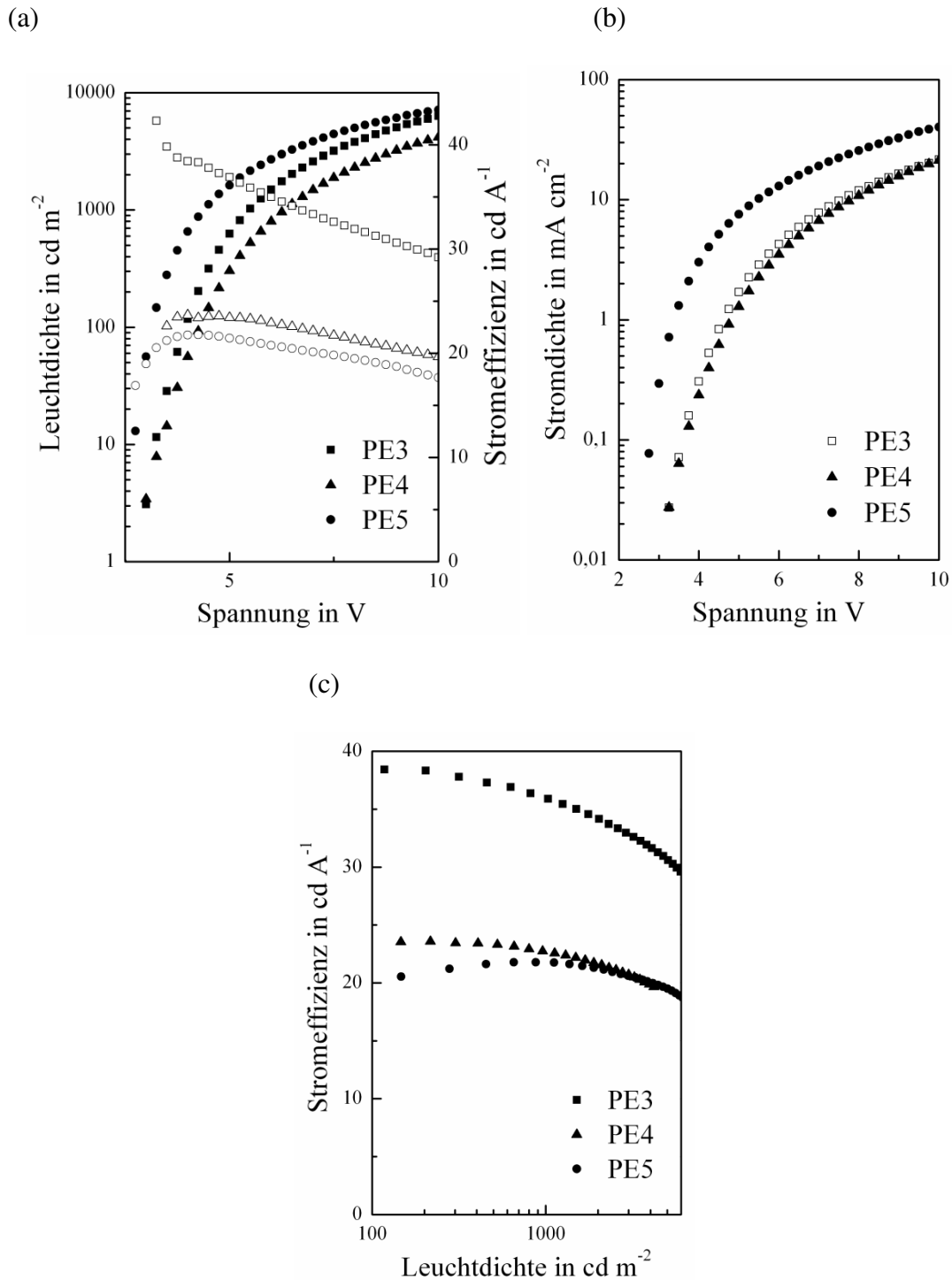
**Tabelle 16** Elektrolumineszenz-Charakteristika der PLEDs aus **PE3 - PE5**.

Polymer		<b>PE3</b>	<b>PE4</b>	<b>PE5</b>
Schichtdicke	in nm	90	92	91
Stromeffizienz <sup>a</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	31,9	21,3	19,6
Stromeffizienz <sup>b</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	38,4	23,5	20,1
Stromdichte <sup>c</sup>	in mA cm <sup>-2</sup>	21,6	21,3	40,3
Leuchtdichte <sup>c</sup>	in 10 <sup>3</sup> cd m <sup>-2</sup>	6,3	4,2	7,1
Einsatzspannung <sup>d</sup>	in V	3,2	3,0	2,7
$\lambda_{\text{max, EL}}$	in nm	520	524	522

a: @ 8 V; b: @ 100 cd m<sup>-2</sup>; c: @ 10 V; d: @ 10 cd m<sup>-2</sup>; EL: Elektrolumineszenz.

Die Leuchtdichte- und Effizienzmessungen der präparierten Bauteile lassen die folgenden Schlüsse zu: Die makromolekulare Verbindung **PE3** mit der strukturell kürzesten Seitenkette bildet in dieser Reihe das effizienteste Matrixmaterial für die Elektronenleitung. Das Bauteil zeigt bei einer angelegten Spannung von 8 V eine Stromeffizienz von 31,9 cd A<sup>-1</sup>. Demgegenüber werden für **PE4** 21,3 cd A<sup>-1</sup> und für **PE5**, mit den beiden *meta*-verknüpften Phenylbenzimidazolsubstituenten pro Repetiereinheit, 19,6 cd A<sup>-1</sup> gemessen. Im Gegensatz zeigt die PLED aus **PE5** die höchste Leuchtdichte mit 7100 cd m<sup>-2</sup>. Die geringste Helligkeit von 4200 cd m<sup>-2</sup> bei 10 V wird mit dem Bauteil aus **PE4** erhalten. Die Einsatzspannungen bei einer Helligkeit von 10 cd m<sup>-2</sup> sind gering und belaufen sich für alle untersuchten Matrizes auf circa 3 V. Das Bauteil aus **PE5** hat jedoch mit 2,7 V die niedrigste Einsatzspannung der untersuchten Elektronenleitermatrizes bei einer Leuchtdichte von 10 cd m<sup>-2</sup>.





**Abbildung 55** PLEDs aus ■ PE3, ▲ PE4 und ● PE5; (a) Leuchtdichte (volle Symbole) und Stromeffizienz (leere Symbole) gegen die angelegte Spannung; (b) Stromdichte in Abhängigkeit der angelegten Spannung; (c) Stromeffizienz in Abhängigkeit der Leuchtdichte.

Die in den aktiven Schichten resultierenden Stromdichten sind in Abbildung 55 (b) in Abhängigkeit der angelegten Spannung veranschaulicht. **PE5** zeigt den steilsten Anstieg der Stromdichte bei niedrigen Spannungen. Bei 10 V werden in diesem Bauteil  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht. Dies entspricht nahezu dem doppelten Wert, der für die Bauteile mit den beiden anderen Phenylbenzimidazolpolymere gemessen wird. **PE5** stellt demnach in dieser Reihe

und in diesem Aufbau den besten elektrischen Leiter dar. Jedoch scheinen sehr viele Ladungsträger emissionslos durch die aktive Schicht zu wandern, was durch die geringste Stromeffizienz nachgewiesen ist.

Die in Abbildung 55 (c) aufgetragenen Stromeffizienzen gegenüber der Leuchtdichte legen die Vermutung nahe, dass für alle Bauteile eine gewisse Unausgewogenheit in der Balance der Ladungsträger vorliegt. Dies untermauert zusätzlich die vorhergehenden Aussagen. Für das Bauteil aus **PE3** ist der ausgeprägteste Abfall der Effizienz bei höheren Leuchtdichten registriert. Alle Blends werden mit den gleichen Mengen an Lochleiter und phosphoreszente Emitter hergestellt. Die Struktur von **PE3**, im Vergleich zu den beiden anderen hier diskutierten Makromolekülen, beinhaltet jedoch keinen zusätzlichen Aromaten zwischen Polymerkette und Phenylbenzimidazoleinheiten. Der molare Anteil „aktiver“ Struktur - also das reine Phenylbenzimidazol - ist in diesem Polymer mit 65 % entsprechend höher als in den beiden anderen (52 % in **PE4** bzw. 60 % in **PE5**). Es ist demnach denkbar, dass in diesem Bauteil die Elektronenleitung überwiegt. Ein Ausgleich der Ladungsbalance wäre durch eine Erhöhung des Lochleiteranteils in der Emissionsschicht möglich. Im Falle von **PE4** und **PE5** liegt das Phenylbenzimidazol in entsprechend geringerer Konzentration vor. Bei den Bauteilen aus diesen Polymeren ist ein weniger intensiver Abfall der Effizienz bei hohen Helligkeiten erkennbar; die Ladungsträger sind dementsprechend besser ausbalanciert.

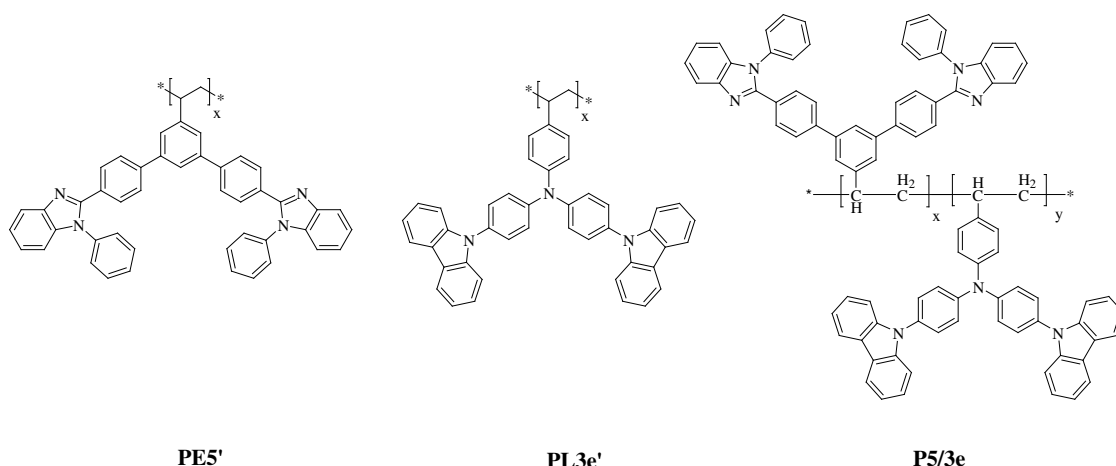
Abschließend bleibt festzuhalten, dass für eine Auswahl der entsprechend aussichtsreichsten elektronenleitenden Struktur ein Kompromiss gefunden werden muss. **PE3** mit der kurzen Anbindung des Phenylbenzimidazols an die Polystyrenkette zeigt die höchste Effizienz. Demgegenüber ist für **PE5**, mit den beiden Phenylbenzimidazoleseiten-*meta*-Positionen an jeder Repeatingeinheit, die höchste Strom- und Leuchtdichte sowie die geringste Effizienz bestimmt. Dies bedeutet, dass es sich bei **PE3** um den potentiell besten Elektronenleiter handelt, ein Großteil der injizierten Ladungen jedoch durch die aktive Schicht zur jeweils gegenüberliegenden Elektrode transportiert und emissionslos entladen wird.

### 4.2.3 Auswahl der Loch- und Elektronenleiterstrukturen für Homopolymer-Blends und Copolymere

Bisher wurden sowohl die loch- wie auch die elektronenleitenden Homopolymere nur in molekular dotierter Form mit den komplementären Ladungstransportern untersucht. Durch den nun vorliegenden Monomerbaukasten ist es zudem möglich, sowohl Copolymere aus den aussichtsreichsten Strukturen darzustellen, beziehungsweise die Homopolymere miteinander als Blend in der aktiven Schicht einer PLED einzusetzen und molekular mit phosphoreszenten Emittern zu dotieren. Im Folgenden soll ein Homopolymerblend und ein Copolymer näher untersucht werden. Auf Grund der chemisch strukturellen Ähnlichkeit und den aussichtsreichsten Messergebnissen aus den Blendversuchen der Homopolymere mit den Molekülen geringer Molmasse, werden die Monomerstrukturen wie folgt ausgewählt: Als lochleitendes Element wird das carbazoly substituierte Triarylaminmonomer **ML3e** und als elektronen-defizitäres System das *meta*-verknüpfte Bis-Phenylbenzimidazolmonomer **ME5** eingesetzt.

#### Polymere

Abbildung 56 (Seite 98) illustriert die chemischen Strukturen der dargestellten Makromoleküle. Die Polymerisation erfolgt dabei als freie radikalische Polymerisation in frisch destilliertem Tetrahydrofuran mit 2 mol-% Azo-bis-(isobutyronitril) als Initiator. Für die Darstellung der drei Makromoleküle ist desweiteren eine Batchvergrößerung zu realisieren. Ziel sind je 1 g Polymer. Dies entspricht etwa der dreifachen Menge, welche zuvor bei den strukturäquivalenten Makromolekülen **PL3e** beziehungsweise **PE5** eingesetzt wurde. Die Zusammensetzung des statistischen Copolymers soll molar ein Teil Loch- zu zwei Teilen Elektronenleiter betragen. Dieses Verhältnis wurde in vorhergehenden Versuchen als optimaler Kompromiss bezüglich maximaler Bauteilcharakteristik ermittelt. Die Nomenklatur des statistischen Copolymers wird analog Kapitel 4.1 durchgeführt. Das Copolymer wird aus dem elektronenleitenden Monomeren **ME5** und dem lochleitenden Monomeren **ML3e** aufgebaut und erhält dementsprechend die Abkürzung **P5/3e**.



**Abbildung 56** Schematische Darstellung der Homopolymere **PL3e'** und **PE5'** sowie des statistischen Copolymers **P5/3e**.

Unter den angegebenen Polymerisationsbedingungen belaufen sich die Ausbeuten auf ca. 85 % (Tabelle 17). Auf Grund der sehr vielen und zudem sehr breiten aromatischen Protonensignale des Copolymers **P5/3e** kann das Einbauverhältnis zwischen Elektronen- und Lochleiter nicht mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Eine Möglichkeit bietet die Auswertung des  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrums von **P5/3e**. Es werden zwei klar separierte Signale genutzt, die für das jeweilige Comonomer spezifisch sind. Das Spektrum wird dabei auf das Kohlenstoffatom des Imidazols zwischen den beiden Stickstoffatomen normiert (151 ppm). Das gesuchte Verhältnis der Comonomere ergibt sich hinreichend genau durch die Auswertung der Integrale der drei aromatischen Kohlenstoffatome, die sich in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Triarylaminderivates befinden (146 ppm, vgl. Anhang Abbildung A-39). Das molare Verhältnis beider Ladungstransporteinheiten im Copolymer wird zu 38 % Lochleiter und 62 % Elektronenleiter ermittelt.

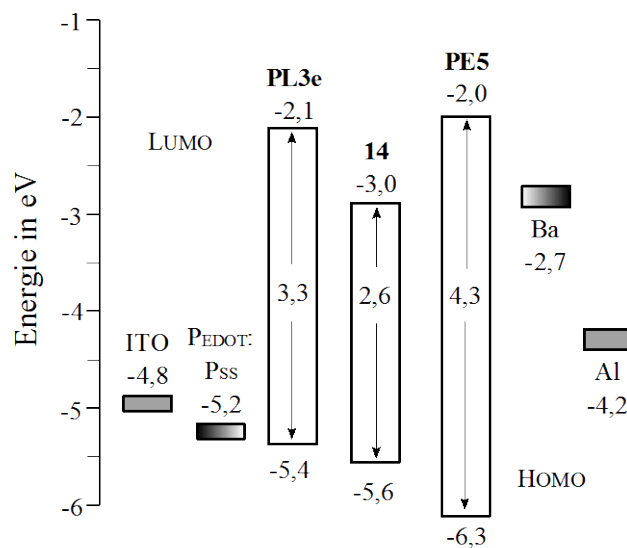
**Tabelle 17** Molmassen, Polydispersitätsindizes und Glastemperaturen der Polymere **PL3e'**, **PE5'**, **P5/3e**.

<b>Polymer</b>		<b>PL3e'</b>	<b>PE5'</b>	<b>P5/3e</b>
Ausbeute in %		87	81	85
Molmasse <sup>a</sup> in $10^3 \text{ g mol}^{-1}$	$M_n$	18	56	30
	$M_w$	67	275	129
	PDI	3,4	4,9	4,2
Glasstufe $T_g^b$	in °C	244	224	231

a: GPC in THF mit PS-Standards; b: DSC.

Die Glasstufe des Copolymers **P5/3e** ist mit 231 °C, wie zu erwarten, zwischen den beiden Glasstufen der Homopolymere von 224 °C (**PE5'**) beziehungsweise 244 °C (**PL3e'**) lokalisiert. Für **PL3e'** ist im Gelpermeationschromatogramm eine Bimodalität registriert. Die bimodale Verteilung, die bereits für **PE5** zu finden ist, wird auch für **PE5'** bestätigt und das statistische Copolymer **P5/3e** zeigt ebenfalls eine bimodale Verteilung.

## Verhalten im Bauteil



**Abbildung 58** Idealisierte Darstellung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien für die PLEDS der Homopolymeren **PL3e'** und **PE5'** beziehungsweise dem Copolymer **P5/3e**.

Für die angestrebten Bauteile aus Homopolymerblend und Copolymer wird eine molekulare Dotierung mit dem Emitter **53** (Abbildung 53, Seite 92) durchgeführt. Mit den in den vorangegangenen Kapiteln bestimmten energetischen Lagen der Grenzorbitale sind in Abbildung 58 die in den PLEDS vorliegenden energetischen Verhältnisse aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass sowohl Löcher als auch Elektronen, durch die jeweilige Lage des Grenzorbitals des komplementären Ladungstransporters effizient auf den Emitter übergehen können.

Die PLEDS werden analog, wie im Folgenden beschrieben, aufgebaut: Der Masseanteil an phosphoreszentem Emitter **53** beträgt 16,7 % und der Blend aus den beiden Homopolymeren wird in einem Masse-Verhältnis von 2:1 mit dem größeren Anteil an Elektronenleiter **PE5'** eingesetzt. Die Bauteile sind folgendermaßen aufgebaut: Glas/ITO/PEDOT:PSS/HIL/

Polymer-Blend bzw. Copolymer mit Emitter/Ba/Al. Die von MERCK KGaA bezogene Lochinjektionsschicht (HIL) ist nicht näher definiert. Wie in allen bisher erfolgten Auswertungen werden auch hier nur Bauteile miteinander verglichen, die annähernd gleiche Emissionsschichtdicken aufweisen und etwa 85 nm betragen.

**Tabelle 18** Elektrolumineszenzerggebnisse aus den Bauteilen mit den Polymeren **PL3e'**, **PE5'** und **P5/3e**.

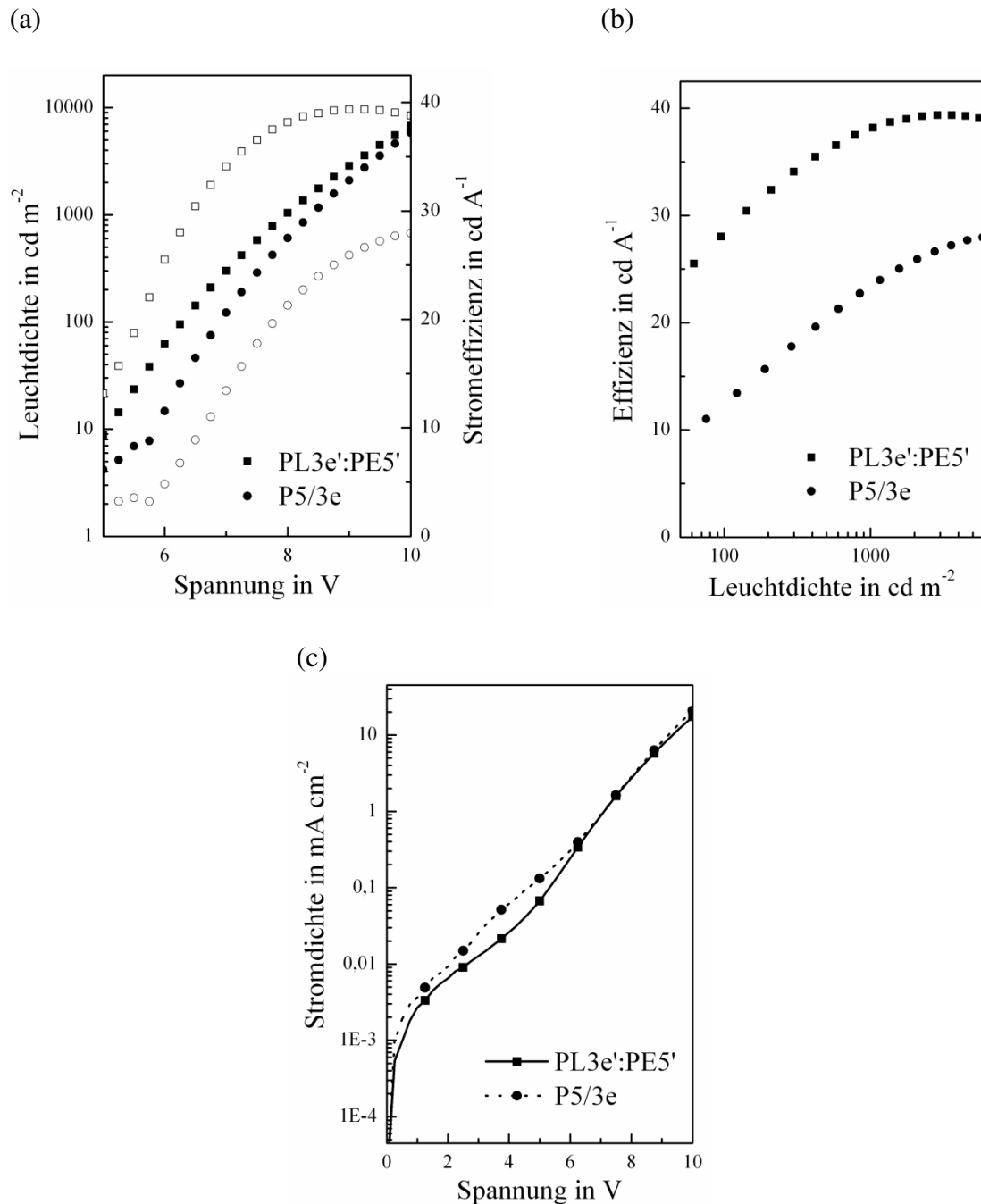
Polymer		PL3e':PE5'	P5/3e
Schichtdicke	in nm	87	85
Effizienz <sup>a</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	38,8	30,0
Stromdichte <sup>a</sup>	in mA cm <sup>-2</sup>	17,4	20,9
Stromffizienz <sup>b</sup>	in cd A <sup>-1</sup>	27,5	12,5
Leuchtdichte <sup>a</sup>	in 10 <sup>3</sup> cd m <sup>-2</sup>	6,8	5,8
Einsatzspannung <sup>d</sup>	in V	5,0	5,7
$\lambda_{\max, EL}$	in nm	525	525

a: @ 10 V; b: @ 100 cd m<sup>-2</sup>; c: @ 10 V; d: @ 10 cd m<sup>-2</sup>; EL: Elektrolumineszenz.

In Abbildung 59 (Seite 101) sind sowohl Leuchtdichte wie Stromeffizienz der PLEDs gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Der Polymerblend aus den beiden Homopolymeren zeigt im Allgemeinen eine bessere Leistungscharakteristik als das vergleichbare statistische Copolymer **P5/3e**. Für den Blend der Homopolymere **PL3e':PE5'** wird bei einer Betriebsspannung von 10 V eine Leuchtdichte von 6800 cd m<sup>-2</sup> und eine Stromeffizienz von 38,8 cd A<sup>-1</sup> registriert. Für das Copolymer **P5/3e** ergibt sich bei gleicher Spannung eine Leuchtdichte von lediglich 5800 cd m<sup>-2</sup> und eine Stromeffizienz von 30,0 cd A<sup>-1</sup>.

In Abbildung 59 (b) findet sich die graphische Darstellung der gemessenen Stromeffizienz gegenüber der bestimmten Leuchtdichte der Bauteile. Festzuhalten ist, dass für beide Systeme kein Abfallen der Effizienz bei höheren Leuchtdichten registriert wird. In beiden dargestellten Bauteilen kommt es demnach kaum zu Triplett-Triplett-Annihilation und es ist davon auszugehen, dass eine ausgewogene Ladungsträgerbalance in der aktiven Schicht vorliegt. Allerdings zeigt der Kurvenverlauf, dass für den Polymer-Blend die maximale Stromeffizienz bereits bei einer Leuchtdichte von etwa 2000 cd m<sup>-2</sup> erreicht ist. Ab dieser Helligkeit bleibt die Effizienz nahezu konstant und fängt ab etwa 3000 cd m<sup>-2</sup> langsam an abzufallen. Im Gegensatz dazu ist für das Copolymer bei einer Helligkeit von 6000 cd m<sup>-2</sup> noch nicht die maximal mögliche Effizienz erreicht, die Kurve steigt noch leicht abgeflacht an. Dennoch wird, dem Kurvenverlauf nach zu urteilen, die maximale Effizienz des Homopolymerblendsystems nicht erreicht werden. In Abbildung 59 (c) kann die Stromdichte in

Abhängigkeit der angelegten Spannung abgelesen werden. Zwischen beiden Bauteilen besteht kaum ein Unterschied, sowohl der Homopolymerblend wie auch das Copolymer zeigen bei gleicher Spannung in etwa die gleiche Stromdichte.



**Abbildung 59** PLEDs aus dem Homopolymerblend **PL3e':PE5'** ■ und dem Copolymer **P3e/5** ●; (a) Leuchtdichte (volle Symbole) und Effizienz (leere Symbole) gegen die angelegte Spannung; (b) Stromeffizienz gegenüber der Leuchtdichte; (c) Stromdichte gegenüber der angelegten Spannung.

Bei diesen Betrachtungen bleibt zu beachten, dass der Blend aus den Homopolymeren in einem Masseverhältnis von 2:1 mit dem größeren Anteil an Elektronenleiter vorliegt. Dies entspricht einem molaren Anteil von etwa 35 % bezüglich des lochleitenden Homopolymers.

Das statistische Copolymer weist eine gewisse Differenz zu dieser Zusammensetzung auf: Der Anteil des lochleitenden Comonomers ist mittels Kernresonanzspektroskopie zu 38 mol-% bestimmt. Dementsprechend ergibt sich eine Differenz von 3 mol-% in der Zusammensetzung der aktiven Matrix und damit ein etwas höherer Anteil an lochleitender Struktur für das statistische Copolymer. Dieser geringe Unterschied sollte jedoch nicht ausschlaggebend für die deutlich bessere Bauteilcharakteristik des Blends aus den Homopolymeren sein. Die Untersuchungen deuten vielmehr darauf hin, dass sich die Ergebnisse mit einem Blend aus den Homopolymeren als aktive Schicht weitgehend von denen mit einem statistischen Copolymer unterscheidet. Ein möglicher Grund könnte sein, dass in einem Blend mikrostrukturierte Domänen ausgebildet werden können, in denen sich eine Art an Ladungstransportmolekülen vermehrt aufhält.<sup>[182]</sup> In einem statistischen Copolymer sind die Ladungstransporteinheiten hingegen in willkürlicher Abfolge an der polymeren Hauptkette fixiert. Ein örtliches Auftreten einer erhöhten Konzentration an Elektronen- oder Lochleiterstrukturen sollte daher weitestgehend unterdrückt sein.

## **Ladungsmobilität**

Um die Ergebnisse mit diesen Materialien näher zu interpretieren, sind die Mobilitäten der Ladungen im elektrischen Feld von Bedeutung. Interessant ist die Frage nach dem Unterschied der Mobilität von Elektronen und Löchern zwischen molekular dotiertem und undotiertem System. Hierfür werden sogenannte gepulste Elektrolumineszenz-Messungen (transient electroluminescence, TEL) am Institut für Physik und Astronomie der Universität Potsdam durchgeführt.<sup>[183]</sup> Mit dieser Methode wird die Zeit gemessen, die nach dem Einschalten der Spannung vergeht, bis sich die beiden komplementären Ladungen treffen, um zu rekombinieren. Für diese Studien ist es notwendig, einen geeigneten Indikator für die beiden unterschiedlichen Ladungsarten zu finden. Im Allgemeinen wird eine sensitive Zwischenschicht zwischen der polymeren Matrix und einer der Elektroden eingeführt, die selbst zu Elektrolumineszenz fähig ist. Günstig ist der Einsatz fluoreszenter Materialien, wodurch eine zeitgenaue Detektion erfolgt. Die Grenzorbitale dieser Zwischenschicht haben besondere Bedingungen zu erfüllen, je nachdem welche Ladungsart detektiert werden soll.

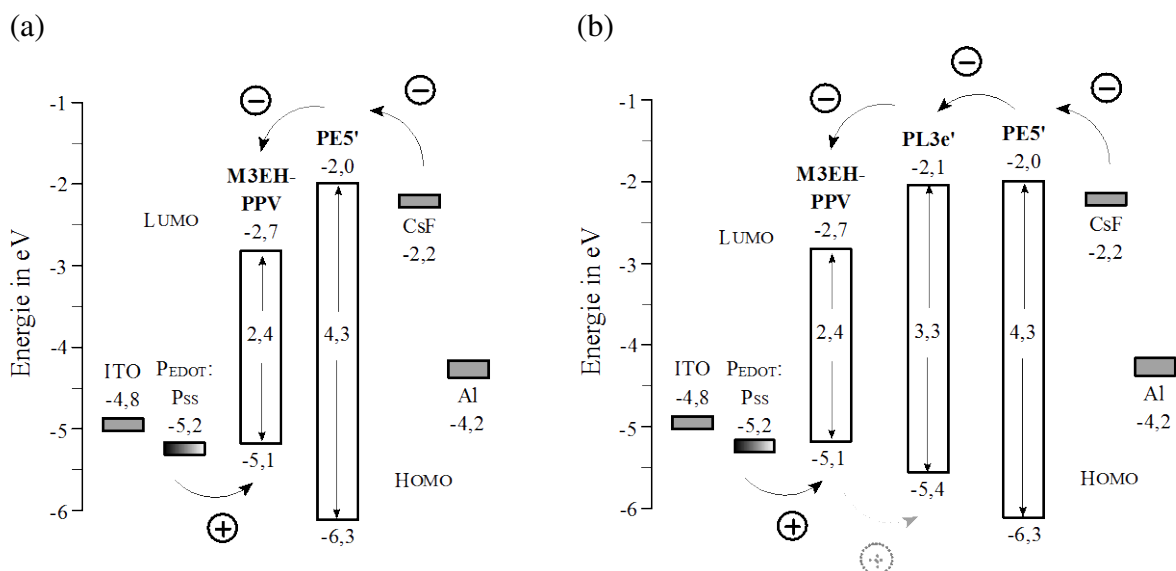
Um die Mobilität von Elektronen zu bestimmen, wird eine Indikatorschicht auf der Anodenseite eingeführt. Das HOMO-Energieniveau dieser Zwischenschicht muss eine möglichst große Barriere zu der HOMO-Lage des zu untersuchenden Materials aufweisen. So



werden die injizierten Löcher im HOMO der sensitiven Zwischenschicht gefangen. Die Austrittsarbeit der Kathode sollte dabei im Bereich des LUMOS der aktiven Schicht liegen, um einen barrierefreien Elektronenübergang zu gewährleisten. Das LUMO der sensitiven Schicht muss sich in etwa im gleichen Energiebereich wie das des zu untersuchenden Materials befinden, damit die Elektronen zügig vom LUMO des zu untersuchenden Materials in das LUMO der Indikatorschicht wechseln können. Die Zeit, die nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes bis zur Elektrolumineszenz der Zwischenschicht vergeht, wird gemessen. Dies entspricht genau der Zeit, die die Elektronen brauchen, um die aktive Schicht zu durchqueren und mit den gefangenen Löchern aus dem HOMO der Zwischenschicht zu rekombinieren.

Im Falle der Detektion von Löchern wird entsprechend invers vorgegangen. Die Elektronen werden gefangen und die Zeit gemessen, die vergeht, bis die Löcher das zu untersuchende Material durchwandert haben und mit den gefangenen Elektronen in der Indikatorschicht rekombinieren. Auch hier wird wieder die Elektrolumineszenz der sensitiven Zwischenschicht detektiert.

Die HOMO- und LUMO-Lagen des lochleitenden Matrixpolymers sind bereits für das strukturanaloge **PL3e** gemessen und können für **PL3e'** übernommen werden (**P3e**: HOMO -5,4 eV, LUMO -2,1 eV). Die Lagen der Grenzorbitale von **PE5**, dem strukturanalogen Makromolekül von **PE5'**, sind mittels Cyclovoltammetrie zu HOMO -6,3 eV und LUMO -2,0 eV bestimmt.

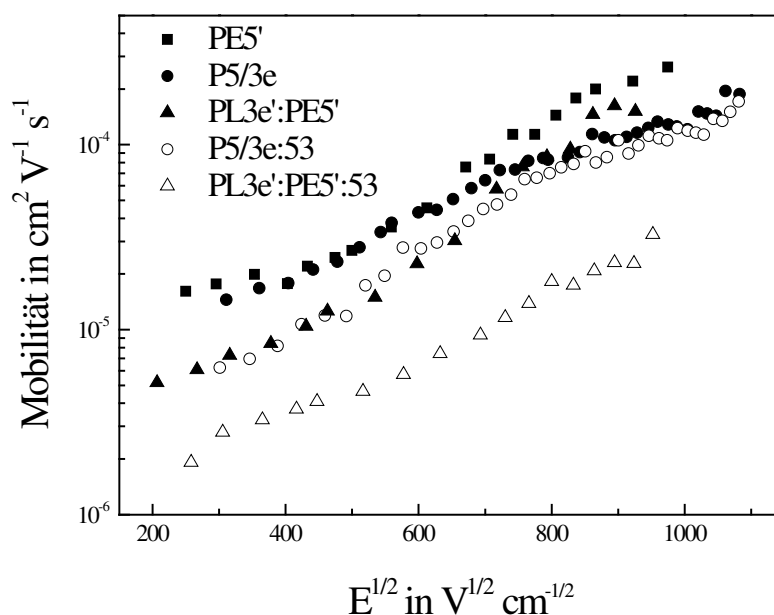


**Abbildung 60** Energieschema der Bauteile zur Bestimmung der Elektronenmobilität; (a) im Homopolymer **PE5'**; (b) im Blend beziehungsweise im Copolymer **P5/3e** am Beispiel der Grenzorbitale von **PL3e'** und **PE5'**.

Um im Folgenden die Elektronenmobilität von **PE5'** zu bestimmen, wird eine 5 nm dicke Zwischenschicht aus einem konjugierten Polymer, einem Derivat des M3EH-PPV (bezogen

von H.-H. HÖRHOOLD, Universität Jena) mit orange-roter Elektrolumineszenz, zwischen PEDOT:PSS und Matrixschicht eingeführt. Diese Indikatorschicht haftet durch Wechselwirkungen mit der PEDOT:PSS-Schicht auf dem Substrat, so dass ein weiteres Polymer lösungsbasiert darauf abgeschieden werden kann. Die Lagen der Grenzorbitale dieses M3EH-PPV-Derivates sind mit -2,7 eV (LUMO) und -5,1 eV (HOMO) angegeben. Mit diesen Werten kann das in Abbildung 60 (Seite 103) gezeigte Energiediagramm aufgestellt werden.

Die Injektion der Löcher sollte auf Grund der Energieniveaulage der sensitiven Schicht effizient ablaufen und die Löcher durch die Energiebarriere von 1,2 eV im HOMO dieser Zwischenschicht gefangen werden. Die Elektroneninjektion wird über die LUMO-Lage von **PE5'** bestimmt. Die Energiedifferenz zwischen **PE5'** und M3EH-PPV sollte sehr einfach zu überwinden sein. Durch diesen Aufbau kann unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes nur die gewünschte orange-rote Emission des M3EH-PPVs detektiert werden. Da die Elektrolumineszenz von Licht auf der Rekombination von Löchern und Elektronen beruht, steht diese Emission der Zwischenschicht in direkter Korrelation zu dem Zeitrahmen, den die Elektronen von der Injektion bis zum Erreichen der Phasengrenze zwischen beiden Polymeren benötigen.



**Abbildung 61** Elektronenmobilität in den untersuchten Systemen in Abhängigkeit des elektrischen Feldes.

Es besteht ferner die Möglichkeit, verschiedene Blendsysteme und deren Einfluss auf die Mobilität der Elektronen zu untersuchen. Neben **PE5'** werden folgende Blends mit dem beschriebenen Aufbau untersucht: **P5/3e**, **PL3e':PE5'**, **P5/3e:53** und **PL3e':PE5':53**. Der Anteil an phosphoreszentem Komplex **53** beträgt in allen Bauteilen 17 Masse-% und die Homopolymere werden in einem Gewichtsverhältnis von zwei Teilen Elektronen- zu einem

Teil Lochleiter gemischt. Werden die energetischen Grenzorbitallagen der einzelnen Bestandteile berücksichtigt (siehe Abbildung 60 (b)), wird deutlich, dass durch die geringe Energiebarriere von 0,3 eV zwischen dem HOMO-Niveau der sensitiven Indikatorschicht aus M3EH-PPV und dem Lochleiter **PL3e'** eine Injektion von Löchern in den Lochleiteranteil des Copolymers **P5/3e** nicht ausgeschlossen werden kann. Dies bedeutet, dass Löcher aus der sensitiven Schicht in das nicht emittierende Copolymer wandern und dort entweder in Fallenzuständen verharren oder strahlungslos mit injizierten Elektronen rekombinieren. Daher kann die bestimmte Mobilität der Blends etwas zu hoch sein. In Abbildung 61 ist die Elektronenmobilität in Abhängigkeit des elektrischen Feldes aufgetragen. Die Mobilität hängt deutlich von der Wahl der untersuchten Schicht ab. Die im Folgenden angegebenen Mobilitäten, sowohl für die Elektronen wie auch später für die Löcher, sind auf Grund der Vergleichbarkeit alle bei einem elektrischen Feld von  $800 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$  angegeben.

Das elektronenleitende Homopolymer **PE5'** besitzt mit etwa  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei einem elektrischen Feld von  $800 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ , wie zu erwarten, die höchste Elektronenmobilität. Die Elektronenmobilität in Copolymer **P5/3e** liegt mit  $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  etwa im gleichen Bereich wie die des reinen elektronenleitenden Homopolymers. Werden jedoch beide Polymere gemischt oder das Copolymer molekular mit dem Emitter dotiert, so ist ein leichter Abfall der Elektronenmobilität nachweisbar. Nur  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  werden erreicht, wenn der Homopolymerblend mit dem Emitter dotiert wird (**PL3e':PE5':53**). Dies ist ein Indiz dafür, dass die effizient injizierten und in der Schicht transportierten Elektronen am Emitter gefangen werden, dort potentiell für die Rekombination zur Verfügung stehen und nicht mehr weiter in das LUMO der sensitiven Schicht wandern.

Um die Mobilität der Löcher in **PL3e'** zu ermitteln, wird auf dieses Polymer ein Molekül niedriger Molmasse **SM** („small molecule“) mit roter Emission (MERCK KGaA) aufgedampft, dessen Energielagen wie folgt angegeben sind: HOMO -5,55 eV, LUMO -3,30 eV. Dieses Molekül **SM** kann hier nicht näher definiert werden. Damit ergeben sich die in Abbildung 62 dargestellten energetischen Verhältnisse in den Bauteilen und es wird deutlich, dass das HOMO-Niveau der Zwischenschicht sehr gut dem des lochleitenden Homopolymers entspricht. Durch die geringe Energiebarriere sollte damit ein barrierefreier Übergang der injizierten Löcher zwischen beiden Materialien effizient stattfinden. Ebenso stellt die Energiedifferenz von 0,6 eV zwischen Kathode und sensitiver Zwischenschicht für die Elektronen kein Hindernis dar.

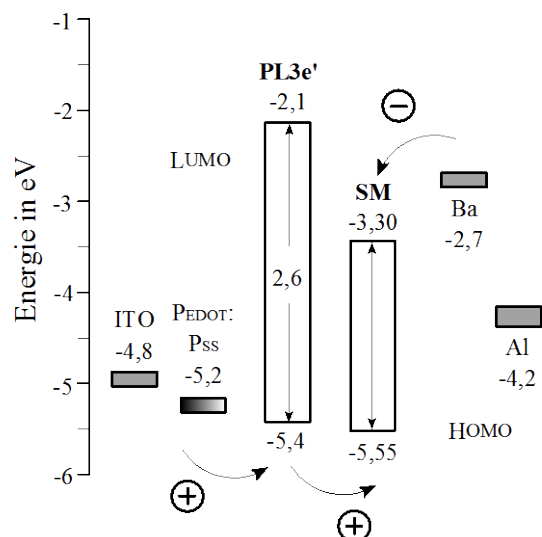
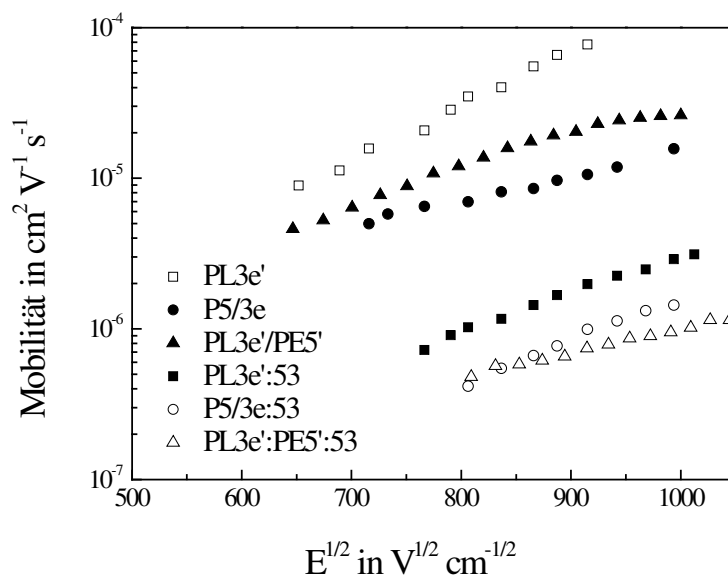


Abbildung 62 Energieschema für den Aufbau zur Bestimmung der Lochmobilität.

Es werden im Folgenden Bauteile aus **PL3e'**, **P5/3e**, **PL3e':PE5'**, **PL3e':53**, **P5/3e:53** und **PL3e':PE5':53** hinsichtlich ihrer Lochmobilitäten untersucht. Der Anteil an phosphoreszentem Komplex **53** beträgt in allen Bauteilen 17 Masse-% und die Homopolymere werden in einem Gewichtsverhältnis von zwei Teilen Elektronen- zu einem Teil Lochleiter gemischt. In Abbildung 63 sind die Lochmobilitäten der Polymere in Abhängigkeit des elektrischen Feldes aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Mobilität der Löcher bei Verwendung des Copolymers **P5/3e** ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) geringer ist als die des lochleitenden Homopolymers **PL3e'** ( $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Dies ist nicht verwunderlich, da die Konzentration des lochleitenden Systems im Copolymer nur etwa ein Drittel von dessen Zusammensetzung ausmacht. Demgegenüber zeigt auch der Blend beider Homopolymere **PL3e':PE5'** eine etwas bessere Lochmobilität ( $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Werden die Polymere molekular mit dem Emitter **53** dotiert, so liegen die Mobilitäten der Löcher nochmals deutlich unter denen der undotierten Materialien. Das lochleitende Homopolymer **PL3e'** zeigt eine Mobilität von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei einem elektrischen Feld von  $800 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ . Die Lochmobilitäten von Blend beziehungsweise statistischem Copolymer und dem Emitter sind mit  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $800 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$  am geringsten.

Die Elektronenmobilität ist bei einem elektrischen Feld von  $800 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$  im Copolymer ungefähr eine Größenordnung höher als die Lochmobilität. Zudem wird die Mobilität beider Ladungsarten durch molekulare Dotierung mit **53** im Homopolymerblend, wie auch im Copolymer, entscheidend reduziert. Dies spricht dafür, dass der Emitter sowohl als Falle für Elektronen, wie auch für Löcher fungiert. Dieser Befund ist für die Realisierung effizienter Bauteile mit diesem Aufbau eine wichtige Voraussetzung.



**Abbildung 63** Lochmobilität der untersuchten Systeme in Abhängigkeit des elektrischen Feldes.

Das Copolymer in der Mischung mit dem Emitter zeigt eine Elektronenmobilität von  $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und eine Lochmobilität von  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Es kann davon ausgegangen werden, dass auf Grund der höheren Mobilität eine Anreicherung von Elektronen in der aktiven Schicht und vor allem auf der Seite der Anode stattfindet. Im Falle eines mit dem Emitter **53** dotierten Homopolymerblends aus **PL3e':PE5'** scheinen die beiden Ladungsmobilitäten etwas besser ausgeglichen zu sein. Die Elektronenmobilität beläuft sich in diesem Fall auf  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und die Lochmobilität auf  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Das zeigt, dass für den Homopolymerblend die beiden Ladungsmobilitäten einander am besten angeglichen sind.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die ausgeglichene Balance der Ladungsmobilitäten des Homopolymerblends **PL3e':PE5'** als Grund für die bessere Leistungscharakteristik dieses Materials als ladungstransportierende Matrix in einer PLED angeführt werden kann. Das statistische Copolymer **P5/3e** weist im direkten Vergleich sowohl eine geringere Leuchtdichte, geringere Stromeffizienz sowie eine etwas höhere Einsatzspannung auf und zeigt andererseits auch die etwas größere Differenz in der Mobilität der beiden Ladungsarten. Mit der PLED aus dem Blend der beiden Homopolymere wird sowohl eine höhere Leuchtdichte und höhere Stromeffizienz neben einer niedrigeren Einsatzspannung registriert, was teilweise durch die ausgeglichene Balance der beiden Ladungsmobilitäten in der Matrix begründet wird.

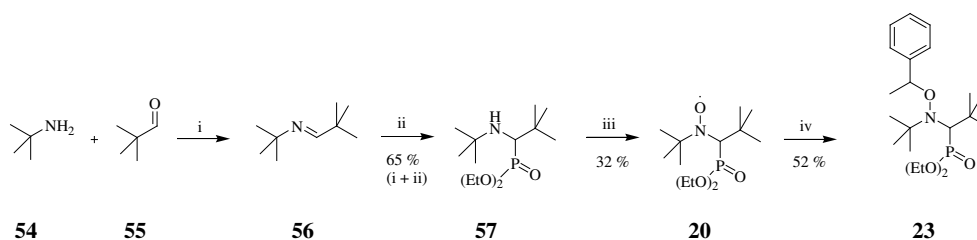
#### 4.2.4 Untersuchung von Blockcopolymeren

Ein weiterer Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Blockcopolymeren aus ausgewählten Styrolmonomeren. Hintergrund ist ein Vergleich der Bauteilparameter von Blockcopolymer, einem Polymerblend aus den einzelnen Homopolymeren und einem statistischen Copolymer als molekular dotierte Matrizes in phosphoreszenten PLEDs. Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren soll mit verschiedenen Verhältnissen zwischen Elektronen- und Lochleiter realisiert und dieses Verhältnis im statistischen Copolymer widergespiegelt werden. Zudem ist eine Variation der Blocklängen angestrebt.

Als kontrollierte radikalische Polymerisation für die Synthese der Blockcopolymeren bietet sich aus den bekannten Syntheseverfahren die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) auf Grund verschiedener Vorteile an. Die NMP läuft einerseits ohne Metallkatalysatoren ab, die sich für eine Anwendung der Makromoleküle in einem elektrischen Bauteil nachteilig auswirken könnten. Andererseits sind die verwendeten Terminierungsreagenzien der NMP im sichtbaren Wellenlängenbereich häufig nicht optisch aktiv, so dass ein Energietransfer zwischen Emitter und der Matrix ausgeschlossen werden kann. Zudem sind diese Substanzen gegen Oxidation wie auch Reduktion vergleichsweise wenig empfindlich. Es sind sogar *N*-Oxide bekannt, die effizient als Liganden für phosphoreszente Emitter in OLEDs eingesetzt werden.<sup>[184]</sup> Ein Einsatz von Nitroxiden in PLEDs scheint daher relativ problemlos möglich zu sein.

Ziel ist es, eine Blockcopolymerisation mit dem Alkoxyamin *N*-*tert*-butyl-*N*-(1-diethylphosphino-2,2-dimethylpropyl)-*N*-(1-phenylethoxy)amin (Phen-SG1) **23**, auf der Basis des Nitroxids *N*-*tert*-Butyl-*N*-(1-diethylphosphino-2,2-dimethylpropyl)nitroxid (SG1) **20** durchzuführen. Die Darstellung des Makroinitiators, also des ersten Polymerblocks, ist auf Basis des *tert*-BuPBD-Derivates **ME2** vorgesehen. Mit diesem Makroinitiator bietet sich die Möglichkeit nach erfolgter Entfernung nicht reagierter Monomere und Charakterisierung des ersten Blockes die Polymerisation für die Anbindung des zweiten Blockes erneut zu starten. Der zweite Block stellt mit **ML4**, einem Derivat des TPD **10**, den lochleitenden Teil der bipolaren Blockcopolymeren dar. Wegen der bekannten energetischen Lagen der Grenzorbitale der ladungsleitenden Strukturen wird eine molekulare Dotierung mit dem Emitter **53** (Abbildung 53, Seite 92) als Emissionsschicht der PLEDs angestrebt. Die für den Vergleich nötigen Homopolymere und das statistische Copolymer sind über freie radikalische Polymerisation zugänglich.

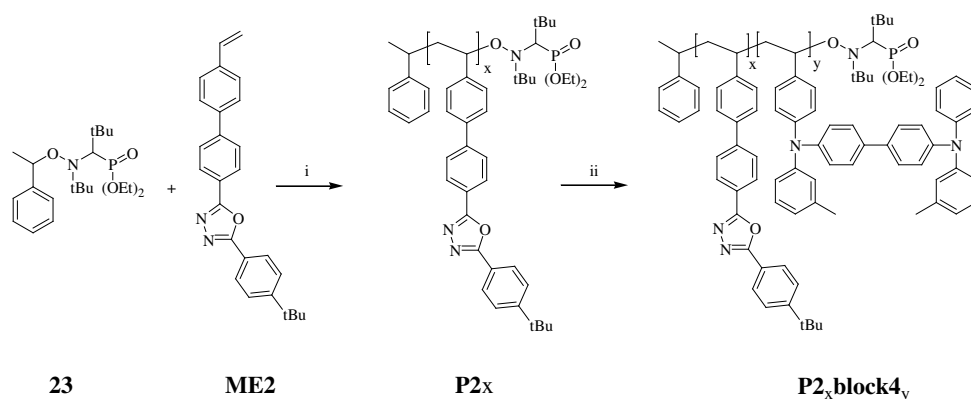
Die Synthese des freien Nitroxid-Radikals SG1 **20** lehnt sich an eine bekannte Synthesestrategie von BENOIT *et al.* an, die in Abbildung 64 dargestellt ist.<sup>[185]</sup> Der erste Schritt der Synthese des Nitroxids SG1 **20** besteht in einer Kondensation von *tert*-Butylamin mit Pivalaldehyd. Anschließend wird in frisch destilliertem Diethylphosphit das entsprechende Phosphorsäurederivat erhalten. Über beide Stufen ergibt sich eine Ausbeute von 65 %. Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur macht das freie Nitroxid-Radikal **20** in einer Ausbeute von 32 % zugänglich. Die *meta*-Chlorperbenzoesäure wird vor deren Verwendung getrocknet.<sup>[186]</sup> Weitere Umsetzung zum Alkoxyamin erfolgt nach dem von LE MERCHIER *et al.* beschriebenen Syntheseweg.<sup>[125]</sup> Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird aus SG1 **20**, 1-Phenylethylbromid, Kupferbromid und 2,2'-Bipyridyl bei Raumtemperatur in Benzol das gewünschte Produkt Phen-SG1 **23** in einer Ausbeute von 52 % als farbloses Öl erhalten. Die Gesamtausbeute an **23** beläuft sich demnach auf 11 %.



**Abbildung 64** Syntheschema für das freie Nitroxid SG1 **20** und das Alkoxyamin Phen-SG1 **23**. Reagenzien und Bedingungen: i) Ethylacetat, 3 h, 35 °C → **56**. ii) 1. HPO(OEt)<sub>2</sub>, 4 h, 85 °C; 2. ü.N., RT → **57**. iii) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MCPBA, ü.N., RT → **20**. iv) CuBr, 2,2'-bpy, 48 h, RT → **23**.

## Polymere

Der Verlauf der NMP mit **23** ist exemplarisch in Abbildung 65 (Seite 110) dargestellt. Die jeweiligen Polymerisations- bzw. Makroinitiatoren, 3 mol-% freies Nitroxid SG1 **20** (bezogen auf **23** beziehungsweise **P2<sub>x</sub>**) und das entsprechende Monomer werden in Benzol vorgelegt. Die Reaktionszeit für die Darstellung der Makroinitiatoren beträgt je 16 h. Mit Alkoxyamin **23** ist bei einer Substanzpolymerisation von unsubstituiertem Styrol bereits nach 45 min bei 123 °C ein Umsatz von 50 % mit relativ einheitlichem Produkt zu erreichen.<sup>[187]</sup> Da jedoch der sterische Anspruch der hier verwendeten Monomere im Vergleich zu reinem Styrol sehr viel höher ist und zudem in Lösung gearbeitet werden muss, wird in den vorliegenden Fällen eine längere Reaktionszeit gewählt (16 h). Im Falle der Polymerisation des zweiten Blockes aus dem TPD-Derivat **ML4** beträgt diese 64 Stunden. Die Ergebnisse der Polymercharakterisierungen ist in Tabelle 19 wiedergeben.



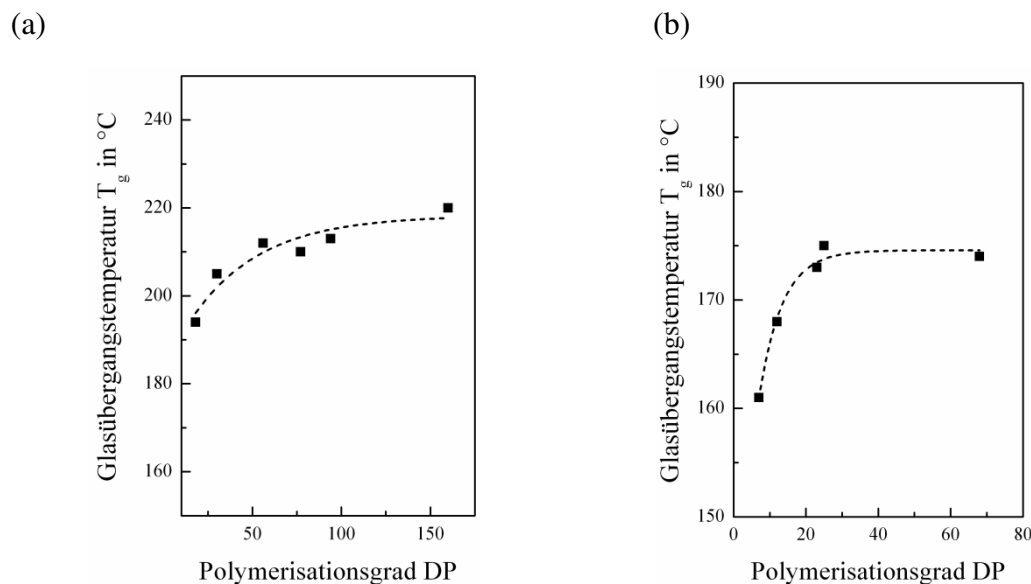
**Abbildung 65** Syntheschema der Blockcopolymerisation mit Phen-SG1 **23**. Reagenzien und Bedingungen: i) **20**, Benzol, 16 h, 125 °C → **P2<sub>x</sub>**. ii) **P2<sub>x</sub>**, **20**, **ML4**, Benzol, 64 h, 125 °C → **P2<sub>x</sub>block4<sub>y</sub>**.

Für die erste Versuchsreihe wird die Initiatorkonzentration so eingestellt, dass sich ein Polymerisationsgrad von 20 ergibt, was einer molaren Masse von etwa  $8,0 \text{ kg mol}^{-1}$  entspricht. Der mittels Gelpermeationschromatographie über den Refraktionsindex ermittelte Wert der massenmittleren Molmasse von  $7,6 \text{ kg mol}^{-1}$  des erhaltenen Makroinitiators entspricht gut dem angestrebten Wert. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad von etwa 20 und somit kann die Formel **P2<sub>20</sub>** für diesen Makroinitiator eingeführt werden. Der zweite Makroinitiator soll die doppelte Molmasse, also etwa  $16,0 \text{ kg mol}^{-1}$  aufweisen, was mit dem bestimmten Wert von  $13,7 \text{ kg mol}^{-1}$  beziehungsweise einem Polymerisationsgrad von etwa 36 ebenfalls gut erreicht ist. Es lässt sich für dieses Polymer damit die Abkürzung **P2<sub>36</sub>** einführen. Zu beachten ist hierbei immer, dass die Gelpermeationschromatogramme auf Polystyren kalibriert und dadurch nicht unbedingt die tatsächlichen Molmassen der Makromoleküle wiedergegeben sind. Die sehr niedrigen Polydispersitätsindizes der Makroinitiatoren von 1,12 für **P2<sub>20</sub>** bzw. 1,18 für **P2<sub>36</sub>** und die erhaltenen Molekulargewichte, lassen auf einen gut kontrollierten Ablauf der Polymerisation mit dem ausgewählten Alkoxyamin Phen-SG1 **23** schließen.

Bei den Makroinitiatoren **P2<sub>20</sub>** und **P2<sub>36</sub>** treten Glasstufen bei einer Temperatur von 194 °C beziehungsweise 205 °C auf. Diese Differenz von 11 K lässt sich durch die unterschiedlichen Molmassen beider Polymere erklären. Für Homopolymere mit verschiedenen Molmassen aus dem *tert*-BuPBD Monomer **ME2** ist die Abhängigkeit der Glasstemperatur vom Molekulargewicht der Makromoleküle in Abbildung 66 (a) illustriert. Es werden Polymere aus **ME2** mit zahlenmittleren Molmassen von etwa 7, 12, 21, 29, 36 bzw.  $61 \text{ kg mol}^{-1}$  realisiert und deren Glasstemperaturen bestimmt. Gleichfalls werden mit zahlenmittleren Molmassen von etwa 4, 7, 13, 14, 39 bzw.  $95 \text{ kg mol}^{-1}$  aus dem lochleitenden Monomeren **ML4** dargestellt und bezüglich ihrer Glasstufen charakterisiert (Abbildung 66



(b)). Diese Ergebnisse beschreiben, dass bei geringen Polymerisationsgraden unter  $\sim 40$  noch eine deutliche Abhängigkeit der Glastemperaturen von den Polymerisationsgraden existiert, wie dies auch von HATTEMER beschrieben wurde.<sup>[188]</sup> Oberhalb dieses Wertes ist die Glasstufe als nahezu molmassenunabhängig anzusehen. Dieses Verhalten spiegelt sich in Abbildung 66 wieder.



**Abbildung 66** Abhängigkeit der Glastemperatur vom Polymerisationsgrad (a) polymerer Oxadiazolderivate aus **ME2**; (b) polymerer Derivat des TPD aus **ML4**.

In der anschließenden Darstellung des zweiten Blockes aus **ML4**, dem Derivat des TPD, mit Hilfe der Makroinitiatoren werden entsprechend den gewählten Synthesebedingungen zwei verschiedene Verhältnisse zwischen Elektronen- und Lochleiter angestrebt. Ausgehend von einem vorgelegten Verhältnis von 3:2, mit Überschuss an Makroinitiator (**P2<sub>20</sub>** bzw. **P2<sub>36</sub>**), werden in der ersten Versuchsreihe je zwei Blockcopolymerer synthetisiert. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Blockcopolymerer erfolgt hinreichend genau über  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie. Es ist in diesen Fällen möglich, ein ähnliches Auswerteverfahren wie das der statistischen Copolymerer aus Kapitel 4.1 anzuwenden. Die Normierung erfolgt dementsprechend auf das Integral des Protonensignals der beiden *meta*-ständigen Methylgruppen des Grundkörpers TPD aus **ML4** (2,05 ppm). Das Verhältnis zu dem Integral der *tert*-Butyl-Gruppe des Grundkörpers *tert*-BuPBD aus **ME2** (1,15 ppm) ergibt schließlich die gesuchte Zusammensetzung der Blockcopolymerer (vgl. Anhang Abbildung A-40). Für beide Blockcopolymerer wird auf diese Weise ein molares Verhältnis von etwa 4:1 mit dem größeren Anteil an Makroinitiator beziehungsweise elektronendefizitärem Block gefunden. Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Blocklängen und damit der Blockcopolymerzusammensetzungen ergibt sich aus der Auswertung der Gelpermeationschromatogramme durch die

Berechnung der Polymerisationsgrade der einzelnen Blöcke. Die Polymerisationsgrade der lochleitenden Blöcke werden zu 5 und 12 berechnet. Damit können für die beiden Blockcopolymeren mit dem kurzen lochleitenden Block die Abkürzungen **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** und **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** etabliert werden. Dies führt im Folgenden für **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** zu einem molaren Verhältnis von 4:1, wohingegen **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** ein molares Verhältnis von 3:1 Elektronen- zu Lochleiterblock aufweist.

Die zweite Versuchsreihe startet mit einem molaren Verhältnis von 3:2 und dem kleineren Masseanteil an Elektronenleitmakroinitiator (**P2<sub>20</sub>** und **P2<sub>36</sub>**) zu dem lochleitenden Monomer **ML4**. Diese Versuche resultieren in einem molaren Verhältnis von ca. 2:1 und ca. 3:1 mit jeweils dem größeren Anteil an elektronendefizitärem Block aus *tert*-BuPBD **12**, berechnet aus den Integralen der Kernresonanzspektroskopie. Aus den Daten der Gelpermeationschromatographie lässt sich durch die Polymerisationsgrade für beide Polymere ein Anteil an elektronenleitendem Block von 59 % berechnen, was in etwa einem molaren Verhältnis von 3:2 mit dem größeren Anteil an elektronenleitendem Block entspricht. Dies führt zu Polymerisationsgraden von 12 beziehungsweise 25 für den lochleitenden Block. Damit lassen sich für diese beiden Blockcopolymeren die Abkürzungen **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** beziehungsweise **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** einführen.

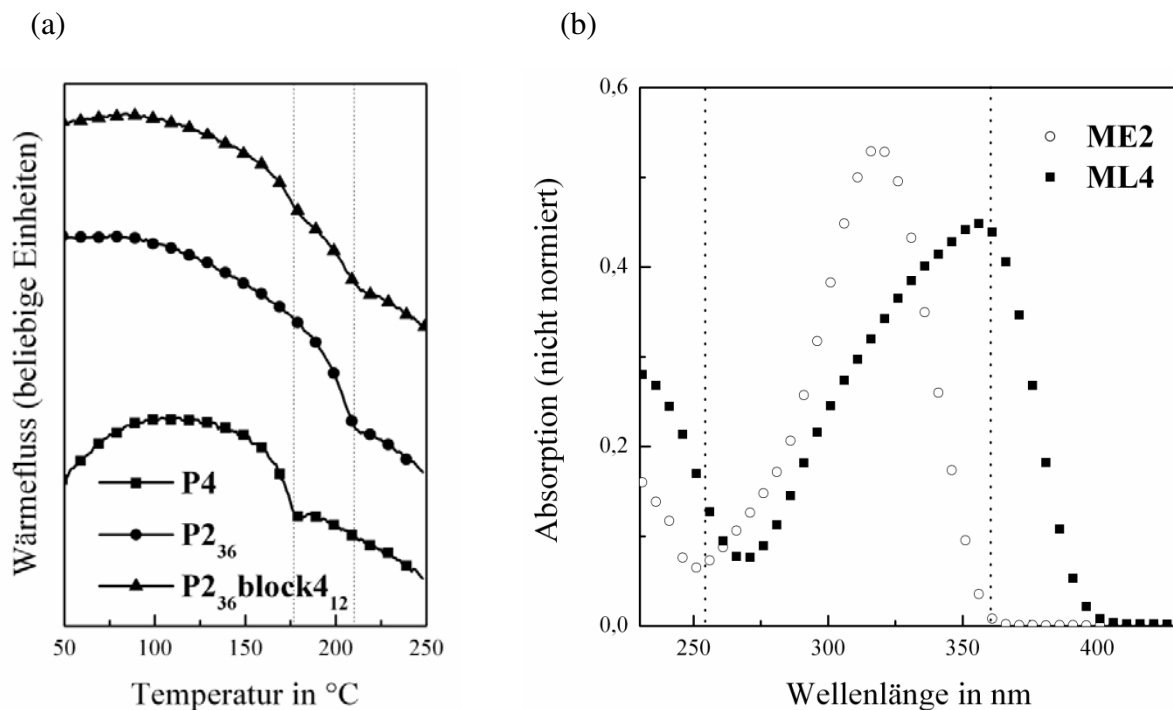
Einen ersten Hinweis auf die erfolgreiche Polymerisation von **ML4** gibt bereits die Zunahme der Polymermassen nach erfolgter Aufreinigung (Tabelle 19, Seite 113). Einen weiteren Hinweis liefern die gemessenen Glastemperaturen. Die Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie der vier dargestellten Blockcopolymeren machen jeweils zwei klar separierte Enthalpieänderungen deutlich, sowohl in der Aufheiz- wie auch in der Abkühlphase, die Glasstufen zugeordnet werden können (Tabelle 19, Seite 113). Die erste liegt bei einer Temperatur um die 170 °C, die zweite bei etwa 200 °C. Eine Glasstufe von 170 °C entspricht der des polymeren TPD-Derivates **ML4**. Die zweite Glasstufe von ca. 200 °C liegt im Bereich des polymeren Oxadiazolderivates **ME2**. Diese beiden Stufen können demnach den Struktureinheiten des TPD und des Oxadiazolderivates zugeordnet werden. Ein exemplarisches Beispiel zeigt Abbildung 67 (a) (Seite 114), in der die Glastemperaturen der beiden Homopolymere (**P4** aus Kapitel 4.2 und **P2<sub>36</sub>**) und die des Blockcopolymeren **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** aufgetragen sind. Für das Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** sind in Abbildung 67 (a) deutlich die zwei angesprochenen Glasstufen erkennbar, markiert durch die beiden senkrechten Linien.

**Tabelle 19** GPC-, DSC- und <sup>1</sup>H NMR-Ergebnisse der Blockcopolymeren und Makroinitiatoren.

<b>Polymer</b>	<b>P<sub>20</sub></b>	<b>P<sub>20</sub>block4<sub>5</sub></b>	<b>P<sub>20</sub>block4<sub>14</sub></b>	<b>P<sub>20</sub>block4<sub>12</sub></b>	<b>P<sub>20</sub>block4<sub>25</sub></b>
<b>Initiator</b>	<b>23</b>	<b>P<sub>20</sub></b>	<b>P<sub>20</sub></b>	<b>23</b>	<b>P<sub>20</sub></b>
<b>Monomer</b>	<b>ME2</b>	<b>ML4</b>	<b>ML4</b>	<b>ME2</b>	<b>ML4</b>
<b>Ausbeute in %</b>	84	75	82	87	81
in %					
$\Delta m^a$ in %	-	25	92	-	47
<b>Molmasse<sup>b</sup></b>	6,8	8,7	11,8	11,5	14,9
in 10 <sup>3</sup> g mol <sup>-1</sup>	7,6	10,4	15,8	13,6	20,4
<b>Glastemperatur T<sub>g</sub></b>	1,12	1,20	1,33	1,18	1,37
in °C	194	172/195	171/189	205	175/205
<b>Anteil Elektronenleiter x<sup>c</sup></b>	1,00	0,80	0,68	1,00	0,80
in mol-%					
<b>Anteil Lochleiter y<sup>c</sup></b>	-	0,20	0,32	-	0,20
in mol-%					
<b>Anteil Elektronenleiter x<sup>d</sup></b>	1,00	0,80	0,59	1,00	0,75
in mol-%					
<b>Anteil Lochleiter y<sup>d</sup></b>	-	0,20	0,41	-	0,25
in mol-%					
<b>Polymerisationsgrad DP<sup>e</sup></b>	20	20	20	36	36
Block x					
<b>Polymerisationsgrad DP<sup>e</sup></b>	0	5	14	0	12
Block y					

a: Massezunahme bezogen auf den jeweiligen Makroinitiator; b: GPC in THF mit PS-Standards (RI); c: aus <sup>1</sup>H NMR-Daten berechnet; d: aus GPC-Daten berechnet (RI); e: Polymerisationsgrad der einzelnen Blöcke, berechnet aus den GPC-Daten (RI); x,y vgl. Abbildung 65.

Interessant ist die Frage, ob nicht durch thermische Eigeninitiierung der Styrylfunktionalitäten - die bei 125 °C bereits eine deutliche Polymerisationsrate aufweisen - ein Polymerblend aus dem jeweiligen Makroinitiator und einem Homopolymer aus **M4** vorliegt. Unsubstituiertes Styrol zeigt bei einer Temperatur von 100 °C bereits einen Umsatz von 2 % pro Stunde durch thermische Eigeninitiierung.<sup>[189]</sup> Die Verifizierung der Blockcopolymerbildung erfolgt über Gelpermeationschromatographie. Die Detektion kann dabei auf unterschiedlichen optischen Verfahren beruhen. Einerseits ist der Unterschied der Brechungsindizes der Proben und andererseits die unterschiedliche Absorptionscharakteristik der einzelnen Bausteine bei verschiedenen Wellenlängen nutzbar. Daher ist das spektroskopische Verhalten der einzelnen Grundbausteine der Makromoleküle interessant.



**Abbildung 67** (a) Darstellung der Aufheizphasen von ausgewählten Homopolymeren (**P4** ■ und **P2<sub>36</sub>** ●) im Vergleich zu Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** ▲; (b) UV/vis-Spektrum der Monomere **ME2** ○ und **ML4** ■ (Tetrahydrofuran,  $c = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ).

In Abbildung 67 (b) sind die Absorptionsspektren der Monomere **ME2** und **ML4** aufgetragen, die sich deutlich unterscheiden. Für die synchrone Detektion während der Gelpermeationschromatographie werden Wellenlängen von 254 nm und 360 nm gewählt (vgl. senkrechte Linien in Abbildung 67). Bei diesen Wellenlängen lassen sich die in Tabelle 20 angegebenen Extinktionskoeffizienten berechnen. Während der Unterschied der Extinktionskoeffizienten beider Monomere bei 254 nm nur um den Faktor 2 differiert, unterscheidet er sich bei 360 nm um einen Faktor von etwa 40. Dieser Unterschied sollte sich in den Gelpermeationschromatogrammen widerspiegeln. Zusätzlich zum Absorptionsverhalten werden die

Brechungsindizes der Proben bestimmt. Tabelle 21 gibt die berechneten zahlen- sowie massenmittleren Molmassen und die entsprechenden Polydispersitätsindizes für die unterschiedlichen Detektionsverfahren wieder.

**Tabelle 20** Extinktionskoeffizienten der Monomere **ME2** und **ML4** bei 254 nm und 360 nm, gemessen in CHCl<sub>3</sub> bei RT.

Monomer	$\epsilon_{254\text{ nm}}^{RT}$	$\epsilon_{360\text{ nm}}^{RT}$
	in L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	
<b>ME2</b>	687	110
<b>ML4</b>	1433	4484

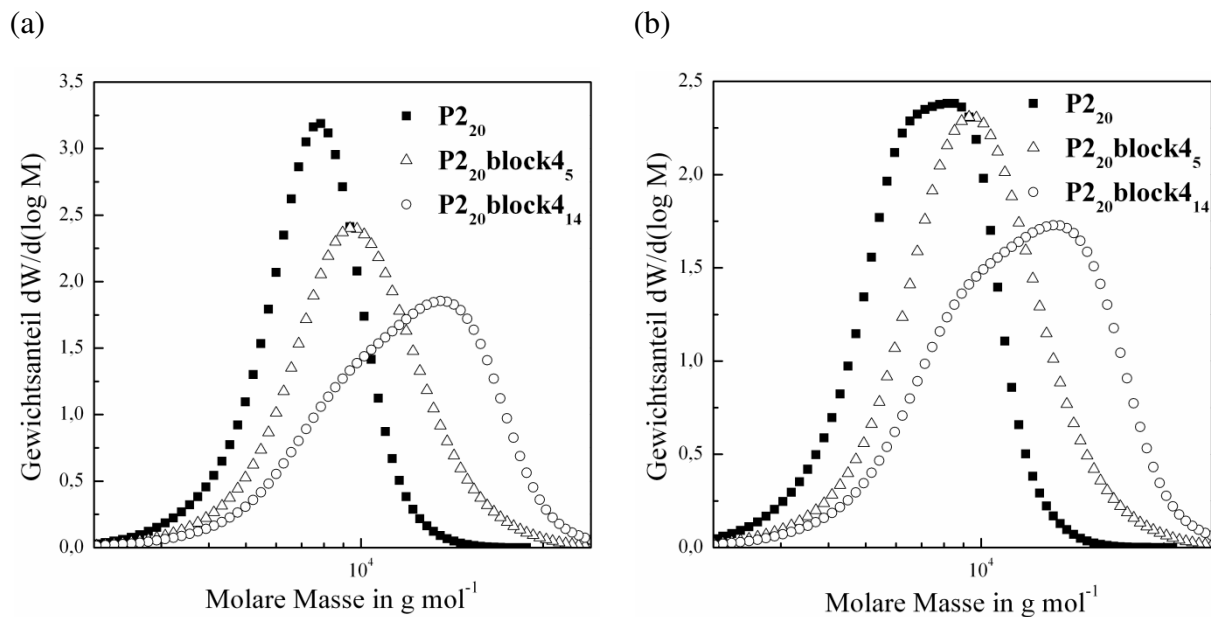
**Tabelle 21** GPC-Ergebnisse (in THF, PS-Standards) detektiert bei 254 nm, 360 nm und über den Brechungsindex.

Polymer	<b>M<sub>n</sub></b>			<b>M<sub>w</sub></b>			<b>PDI</b>		
	in 10 <sup>3</sup> g mol <sup>-1</sup>								
	254 nm	360 nm	RI	254 nm	360 nm	RI	254 nm	360 nm	RI
<b>P2<sub>20</sub></b>	6,4	5,9	6,8	7,5	7,2	7,6	1,17	1,23	1,12
<b>P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub></b>	8,4	9,2	8,7	10,3	11,8	10,4	1,23	1,29	1,20
<b>P2<sub>20</sub>block4<sub>14</sub></b>	10,7	11,8	11,0	13,4	15,8	14,3	1,31	1,33	1,30
<b>P2<sub>36</sub></b>	11,2	10,0	11,5	13,7	13,1	13,7	1,22	1,31	1,19
<b>P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub></b>	15,0	16,5	15,3	20,7	25,5	20,5	1,39	1,55	1,35
<b>P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub></b>	15,4	17,2	16,9	25,9	35,4	27,4	1,69	2,06	1,62

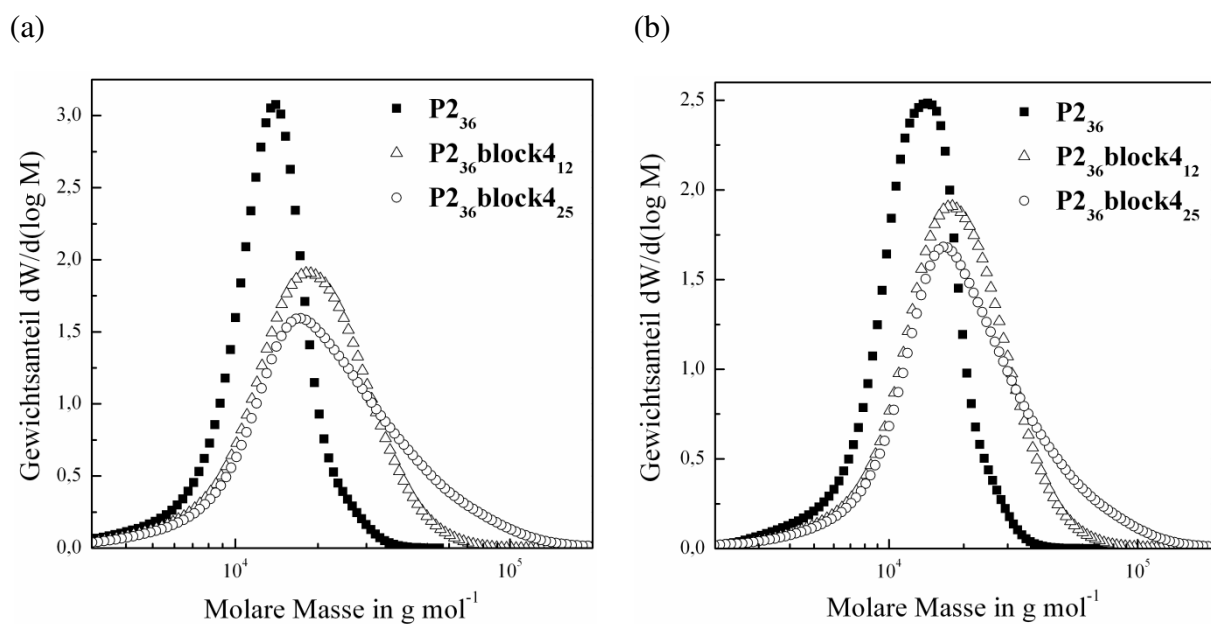
In Abbildung 68 und 69 (Seite 116) sind die berechneten Molmassen der Makromoleküle gegen den entsprechenden Gewichtsanteil in Abhängigkeit der Detektionsart aufgetragen. Für jedes der potentiellen Blockcopolymeren werden nach der Polymerisation des zweiten Blockes gegenüber den Makroinitiatoren Molmassenzunahmen registriert.

**P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** mit dem kurzen Block an lochleitendem Material zeigt eine monomodale Verteilung (Abbildung 68). Eine gewisse Bimodalität wird für **P2<sub>20</sub>block4<sub>14</sub>** detektiert, das einen entsprechend längeren Block an TPD aufweist. Da die Bimodalität bei hohen Elutionsvolumina und damit niedrigen Molmassen ermittelt wurde, heißt das, es liegen entweder nicht reagierte Makroinitiatoren vor oder ein gewisser Anteil der wachsenden Polymerkette wurde terminiert. Dennoch werden für die Blockcopolymeren **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** und **P2<sub>20</sub>block4<sub>14</sub>** mit Polydispersitätsindizes von 1,20 beziehungsweise 1,30 relativ einheitliche Verteilungen berechnet. Die kontrollierte radikalische Polymerisation mit dem Alkoxyamin Phen-SG1 **23**

zeigt demnach für die eingesetzten Monomere und die Realisierung geringer Polymerisationsgrade eine relativ gute Kontrolle.



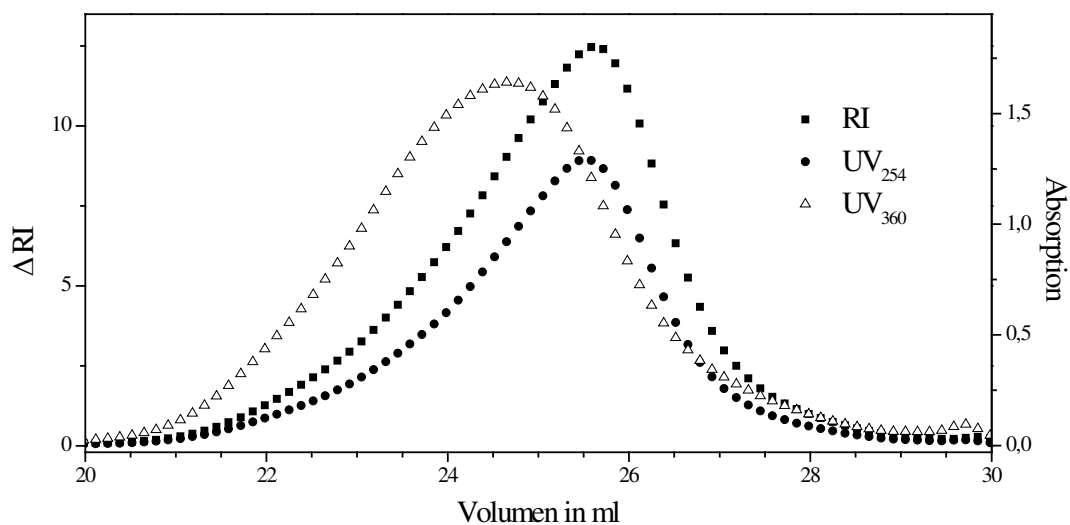
**Abbildung 68** Darstellung der berechneten Molmassen gegen den Gewichtsanteil der Polymere  $P_{20}$  ■,  $P_{20}\text{block}4_5$  △ und  $P_{20}\text{block}4_{14}$  ○; (a) RI-Signal, (b) UV/vis 254 nm.



**Abbildung 69** Darstellung der berechneten Molmassen gegen den Gewichtsanteil der Polymere  $P_{36}$  ■,  $P_{36}\text{block}4_{12}$  △ und  $P_{36}\text{block}4_{25}$  ○; (a) RI-Signal, (b) UV/vis 254 nm.

In Abbildung 69 ist der Molmassenzuwachs der Blockcopolymere  $P_{36}\text{block}4_{12}$  und  $P_{36}\text{block}4_{25}$  im Vergleich zu deren Makroinitiator  $P_{36}$  dargestellt.  $P_{36}\text{block}4_{12}$ , mit dem kurzen Block leitender Struktur, zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums bei mäßiger Verbreiterung. Durch die erhaltenen Dispersitäten von 1,35 und 1,62 wird gezeigt,

dass mit der Verlängerung des lochleitenden Blockes jedoch ein gewisser Verlust der Reaktionskontrolle einhergeht, wie dies bereits für die mit **P2<sub>20</sub>** initiierten Blockcopolymerisationen beobachtet werden konnte. Zudem zeigt das Eluogramm von Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>**, mit dem langen Block an lochleitender Substanz, ein deutliches Auslaufen im hochmolekularen Bereich. Alle drei Kurven beginnen in etwa im gleichen Bereich niedermolekularer Molmassen. Entsprechend ist damit zu rechnen, dass noch ein geringer Anteil an Makroinitiator **P2<sub>36</sub>** in den Proben vorliegt, der nicht reagiert hat.



**Abbildung 70** Chromatogramm des Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** in Abhängigkeit der Detektionsmethode; ■ RI, ● UV 254 nm, △ UV 360 nm.

Werden die mit den unterschiedlichen Detektionsverfahren ermittelten molaren Massen der Blockcopolymer in Tabelle 21 (Seite 115) verglichen, so sind für die Detektion bei einer Wellenlänge von 360 nm entsprechend höhere Molmassen gegenüber den beiden anderen Detektionsmethoden, die untereinander etwa gleiche Werte liefern, auffällig. Stellvertretend für alle synthetisierten Blockcopolymer zeigt Abbildung 70 das Elutionschromatogramm in Abhängigkeit der Detektion des Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>**. Es wird eine deutliche detektionsabhängige Verschiebung des Maximums bei 360 nm im Vergleich zu den Messwerten bei einer Wellenlänge von 254 nm, beziehungsweise der des Refraktionsindex, beobachtet. Erklärbar ist diese Verschiebung durch die unterschiedlichen Absorptionsspektren der beiden makromolekularen Blöcke der Probe.

In Abbildung 67 (b) und Tabelle 20 (Seite 114 beziehungsweise 115) sind die Absorptionscharakteristika und die Extinktionskoeffizienten der Monomere bei den beiden Wellenlängen angegeben. Der Extinktionskoeffizient des lochleitenden Monomers **ML4** ist bei einer Wellenlänge von 360 nm etwa um den Faktor 40 höher als der des elektronen-

leitenden Monomers **ME2**. Für die makromolekularen Blöcke kann von einem ähnlichen optischen Verhalten ausgegangen werden. Entsprechend wird der zweite Block in **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** aus den lochleitenden Repetitionseinheiten bei einer Detektionswellenlänge von 360 nm überproportional wiedergegeben. Das heißt, die Makromoleküle mit den entsprechend längeren Ketten an lochleitender Struktur werden bei einer Wellenlänge von 360 nm durch deren höheren Extinktionskoeffizienten stärker berücksichtigt, was eine Verschiebung des Maximums im Chromatogramm hin zu höheren Molmassen zur Folge hat. Dieser Effekt kann desweiteren dazu genutzt werden, die tatsächliche Bildung der Blockcopolymer zu beweisen. Die Verschiebung des Maximums bei einer Wellenlänge von 360 nm belegt, dass die Zunahme der Molmasse der Blockcopolymer von der Blockcopolymerisation der lochleitenden Einheiten stammen muss. Wäre dies nicht der Fall - und die Molmassenzunahme beispielsweise in der Kombination von Makroinitiatorradikalen begründet - dann würde keine Verschiebung der Maxima bei den unterschiedlichen Wellenlängen auftreten, da in diesem Falle die Extinktionskoeffizienten beider terminierten Blöcke gleich wären.

Die dargestellten Blockcopolymer sollen als Matrixmaterial in PLEDS mit einem statistischen Copolymer verglichen werden. Daher ist ein Copolymer aus den gleichen Monomerbausteinen in äquimolarer Zusammensetzung notwendig. Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** besteht molar aus vier Teilen Elektronenleiter und einem Teil Lochleiter, berechnet aus den Integralen der Kernresonanzspektroskopie. Das statistische Copolymer mit äquivalentem molarem Verhältnis von 4:1 zwischen Elektronen- und Lochleiter ist **P2/4**. Die erhaltenen Charakteristika dieses Polymers sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Zudem sind Untersuchungen durchzuführen, in denen die erhaltenen Blockcopolymer und das statistische Copolymer mit entsprechenden Homopolymerblends verglichen werden. Für diese Studien kommen einerseits relativ hochmolekulare Homopolymere zum Einsatz - das homopolymere Elektronenleitermaterial **PE2'** und das homopolymere Lochleitermaterial **PL4'** - die mit dem hochmolekularen statistischen Copolymer **P2/4** vergleichbar sind. Um direkte Aussagen zwischen Blockcopolymer und Homopolymerblend aufzustellen, muss auf Oligomere zurückgegriffen werden, deren Polymerisationsgrade dem der reinen Blöcken des Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** entsprechen: Dies sind das homopolymere Lochleitermaterial **PL4''** und das elektronenleitende Homopolymer **P2<sub>36</sub>**, also der Makroinitiator von **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>**. Die Molmasse von **PL4''** entspricht mit einem Polymerisationsgrad von etwa 13 der Molmasse des zweiten Blockes in **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>**. Damit ist der direkte Vergleich zwischen einem Blockcopolymer und einem Blend zweier Oligomere gewährleistet. Die Molmassen der jeweiligen Verbindungen sind in Tabelle 22 zusammengetragen.



**Tabelle 22** Polymercharakteristika des statistischen Copolymers **P2/4** sowie der Homopolymere **PE2'**, **PL4'** und **PL4''**.

Polymer	Monomer	$M_n$	$M_w$	PDI	$T_g$	Anteil <sup>a</sup> (mol-%)	
						ME2	ML4
			in $10^3 \text{ g mol}^{-1}$		in °C		
<b>P2/4</b>	<b>ME2+ML4</b>	95	289	3,1	199	0,8	0,2
<b>PE2'</b>	<b>ME2</b>	61	113	1,9	220	1,0	-
<b>PL4'</b>	<b>ML4</b>	39	73	1,9	174	-	1,0
<b>PL4''</b>	<b>ML4</b>	4	7	1,9	161	-	1,0

a: <sup>1</sup>H NMR; GPC in THF mit PS-Standards.

### Verhalten im Bauteil

Um die Blockcopolymeren als Matrixmaterial mit einem statistischen Copolymer und Homopolymerblends zu vergleichen, werden die PLEDs in der folgenden Schichtabfolge präpariert: Glas/ITO/PEDOT:PSS/HIL/aktive Schicht/Ba/Ag. Als phosphoreszenter Dotierstoff kommt der Iridium-Komplex **53** in einer Konzentration von 17 Masse-% zum Einsatz. Die Lochinjektionsschicht HIL (MERCK KGaA) ist an dieser Stelle nicht näher definiert. Die Grundlage für die Zusammensetzungen der Polymerblendsysteme bilden die aus den unterschiedlichen Polymerisationsgraden berechneten Zusammensetzungen der einzelnen Blöcke der Blockcopolymeren. Als Ausgangsmaterial wird aus den vorliegenden Blockcopolymeren **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** ausgewählt. Das bedeutet, die Zusammensetzung des Homopolymerblends wird so gewählt, dass sie weitestgehend diesem Blockcopolymer entspricht. Das Massenverhältnis beider Homopolymere für die Blends beläuft sich demnach auf 4:1 Elektronen- zu Lochleiter, beziehungsweise einem molaren Verhältnis von etwa 3:1 Elektronen- zu Lochleiter. Wie üblich werden zur Auswertung nur Bauteile herangezogen, die ähnliche Emissionsschichtdicken aufweisen (etwa 80 nm). Die Schichtdicken und die Ergebnisse der Charakterisierungen der PLEDs sind in Tabelle 23 (Seite 120) zusammengetragen. Dabei ist zu beachten, dass bis auf **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** alle spin-coating-Prozesse der aktiven Schicht aus Chlorbenzol erfolgen, nur für **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** kommt Toluol zum Einsatz. Ein Lösungsmiteleinfluss ist für PLEDs häufig anzutreffen, da Lösemittel vor allem die Schichtqualität beeinflussen. Die Schichten aus Chlorbenzol und Toluol unterscheiden sich jedoch nicht.

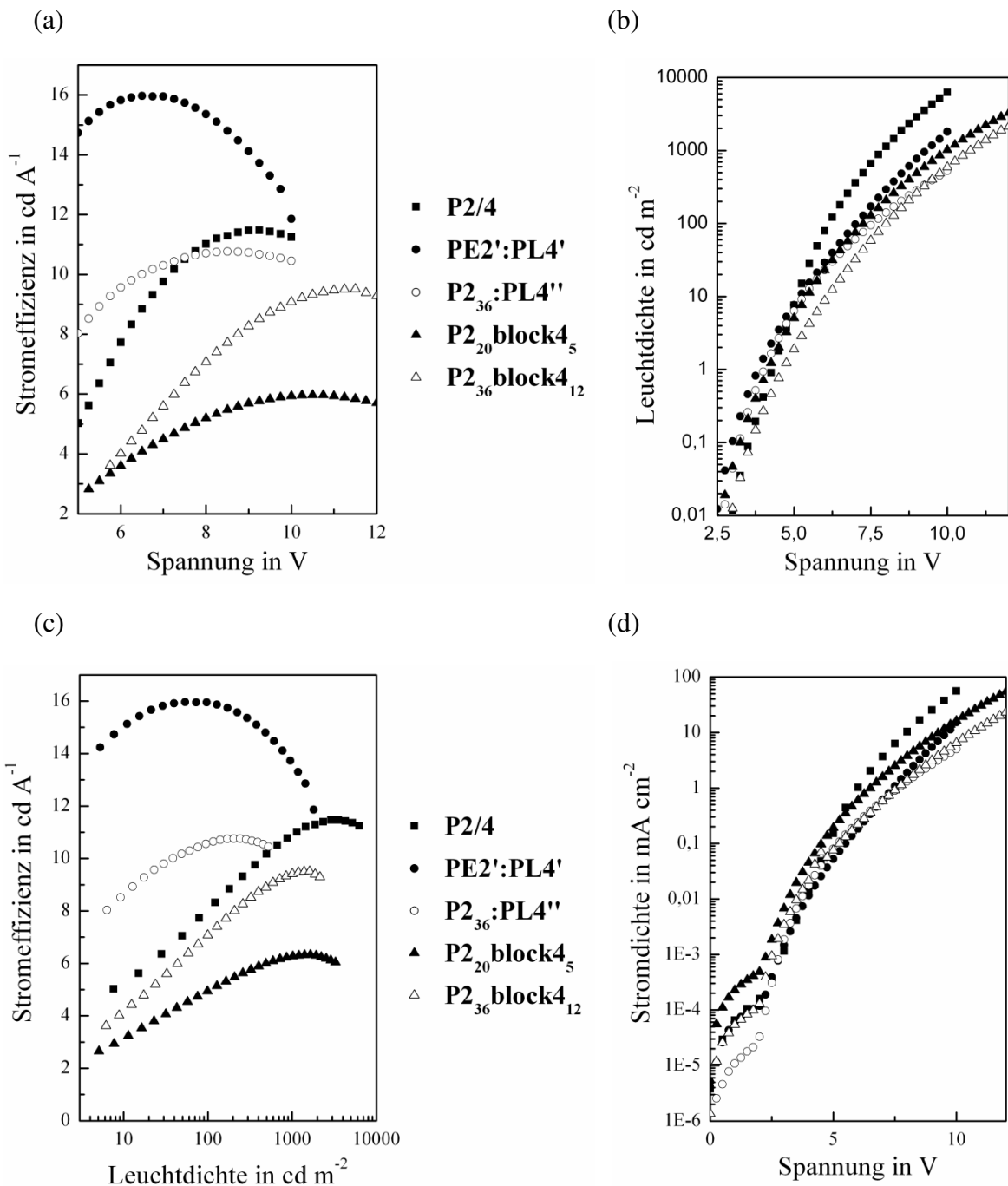
Abbildung 71 (Seite 121) und Tabelle 23 veranschaulicht, dass die beiden Blockcopolymeren, vor allem hinsichtlich der maximal erzielbaren Stromeffizienzen, deutlich

schlechter abschneiden als alle anderen Bauteile. Die Blends zeigen bei angelegten Spannungen von 10 V die besten Charakteristika mit Effizienzen von  $16 \text{ cd A}^{-1}$  (**PE2':PL4'**) für den hochmolekularen und  $11 \text{ cd A}^{-1}$  (**P2<sub>36</sub>:PL4''**) für den niedermolekularen Blend. Das Polymergemisch **P2<sub>36</sub>:PL4''** ist auf Grund ähnlicher Polymerisationsgrade direkt mit dem Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** vergleichbar. Es ergibt sich sowohl für die Leuchtdichte wie auch für die Stromeffizienz eine um den Faktor 1,5 verbesserte Leistung für den Blend. Die für eine Leuchtdichte von  $10 \text{ cd m}^{-2}$  notwendige Einsatzspannung liegt für das Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** um 0,7 V höher als die für den Blend. Werden die Messwerte in Abhängigkeit der realisierten Polymermolmassen betrachtet, ist ersichtlich, dass hochmolekulare Systeme allgemein bessere Stromeffizienzen erzielen. Dies wird bei einem Vergleich der beiden Blockcopolymere deutlich, bei denen das höhermolekulare **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** effizienter ist als **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>**. Die Leuchtdichte ist allerdings für das hochmolekulare **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** um den Faktor 2 geringer. Hierbei bleibt zu beachten, dass die Zusammensetzung der beiden Blockcopolymere hinsichtlich der beiden angewandten Analysemethoden minimal differiert. Wird **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** mit dem Blend **P2<sub>36</sub>:PL4''** verglichen, wird festgestellt, dass das Bauteil aus dem Blockcopolymer eine etwas größere Helligkeit bei einer etwas geringeren Stromeffizienz erzielt. Zudem zeigt die PLED aus dem Blend **P2<sub>36</sub>:PL4''** eine um etwa 2 V niedrigere Einsatzspannung.

**Tabelle 23** Elektrolumineszenz-Charakteristika der PLEDs aus dem statistischen Copolymer **P2/4**, den Polymerblends aus **PE2':PL4'** und **P2<sub>36</sub>:PL4''** und aus den Blockcopolymeren **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** und **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>**.

Polymer		<b>P2/4</b>	<b>PE2':PL4'</b>	<b>P2<sub>36</sub>:PL4''</b>	<b>P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub></b>	<b>P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub></b>
Schichtdicke	in nm	86	85	80	80	80
Stromeffizienz <sup>a</sup>	in $\text{cd A}^{-1}$	11,0	15,4	10,7	5,2	7,1
Stromdichte <sup>c</sup>	in $\text{mA cm}^{-2}$	55,8	15,3	5,0	16,3	6,5
Stromeffizienz <sup>b</sup>	in $\text{cd A}^{-1}$	8,0	16,0	11,0	5,0	7,1
Leuchtdichte <sup>c</sup>	in $\text{cd m}^{-2}$	6300	1900	520	1000	600
Einsatzspannung <sup>d</sup>	in V	5,1	5,1	5,4	5,5	6,1

a: @ 8 V; b: @  $100 \text{ cd m}^{-2}$ ; c: @ 10 V; d: @  $10 \text{ cd m}^{-2}$ .



**Abbildung 71** Charakteristika der PLEDs aus dem statistischen Copolymer **P2/4** ■, den beiden Homopolymerblends aus **PE2':PL4'** ● und **P2<sub>36</sub>:PL4''** ○ und den beiden Blockcopolymeren **P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** ▲ und **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>** △. (a) Stromeffizienz gegenüber der angelegten Spannung, (b) Leuchtdichte gegenüber der angelegten Spannung, (c) Stromeffizienz gegenüber der Leuchtdichte, (d) Stromdichte gegenüber der angelegten Spannung.

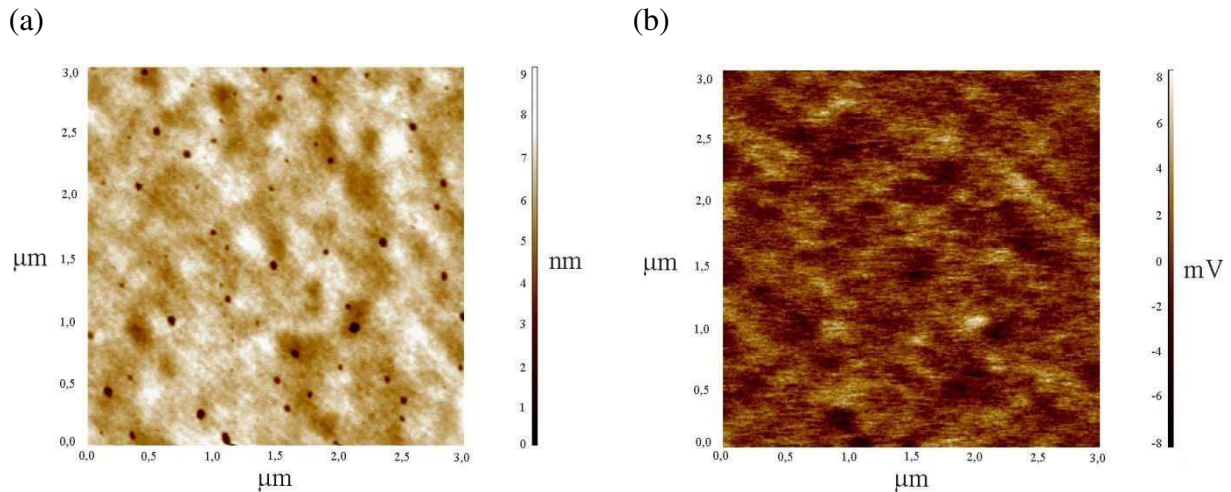
Bei den Polymerblends zeigt der hochmolekulare Blend aus **PE2':PL4'** sowohl hinsichtlich der Stromeffizienz, wie auch der Helligkeit, eine bessere Leistungscharakteristik als der niedermolekulare Blend aus **P2<sub>36</sub>:PL4''**. Die Leuchtdichte steigt um den Faktor 2 und die Effizienz um den Faktor 1,5 bei einer Verdopplung der Molmasse. Gleichzeitig wird für den hochmolekularen Blend ein extremer Abfall der Effizienz bei hohen Spannungen (Abbildung

72 (a)) und Leuchtdichten (Abbildung 71 (c)) registriert. Dieser extreme Abfall kann nicht zufriedenstellend allein durch das Auftreten einer Triplett-Triplett-Annihilation erklärt werden. Vielmehr scheinen in diesem Bauteil bei hohen Spannungen bereits elektrisch induzierte Abbaumechanismen eine Rolle zu spielen.

In Abbildung 71 (d) sind die sich ergebenden Stromdichten der PLEDs in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen. Das hochmolekulare statistische Copolymer **P2/4** zeigt mit Abstand die höchste erzielbare Stromdichte der untersuchten Reihe. Die Stromdichte von  $55 \text{ mA m}^{-2}$  liegt um eine Größenordnung höher als die des Blends aus den niedermolekularen Homopolymeren oder dem hochmolekularen Blockcopolymer. Gleichzeitig wird mit diesem Polymer **P2/4** nur eine relativ geringe Stromeffizienz von  $8 \text{ cd m}^{-2}$  erreicht, was für einen hohen Anteil elektrischer Ladungen spricht, der rekombinationslos verloren geht. Die beiden untersuchten Blendsysteme zeigen in dieser Hinsicht ein sehr viel besseres Verhältnis zwischen Stromdichte und Stromeffizienz. Der niedermolekulare Blend aus **P2<sub>36</sub>:PL4'** ist in dieser Betrachtung sogar das Material mit dem höchsten Wirkungsgrad, das heißt, dass sehr viele der injizierten Ladungen auch miteinander unter Emission von Licht rekombinieren.

## Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, atomic force microscopy) wird zur Abbildung der getemperten polymeren Filme genutzt. Die Messapparatur soll einerseits die topographische Darstellung der Oberflächen und andererseits die Oberflächenpotenziale der polymeren Filme ermöglichen. Um einen direkten Vergleich zu den präparierten PLEDs herstellen zu können, werden die Proben im Folgenden analogen Aufbau präpariert: Glas/ITO/PEDOT:PSS/HIL/Polymer bzw. -Blend. Als polymere Filme werden einerseits das Blockcopolymer **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** und andererseits der Blend aus den hochmolekularen Homopolymeren **PE2':PL4'** untersucht. **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** kommt wegen den vergleichsweise höchsten Polymerisationsgraden der einzelnen Blöcke zum Einsatz. Hier wird am ehesten erwartet, eine Phasenseparation detektieren zu können. Die Zusammensetzung des Homopolymerblends wurde so gewählt, wie sie auch als aktive Schicht in den PLEDs zum Einsatz kam, mit molaren Anteilen von 3:1 zwischen Elektronen- zu Lochleiter. Für **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** sind Schichtdicken von 50 nm und 80 nm realisiert und für den Blend aus **PE2':PL4'** von 40 nm und 80 nm. Eine Charge der Proben wird jeweils für 30 min bei 110 °C und eine andere für 30 min bei 250 °C getempert.

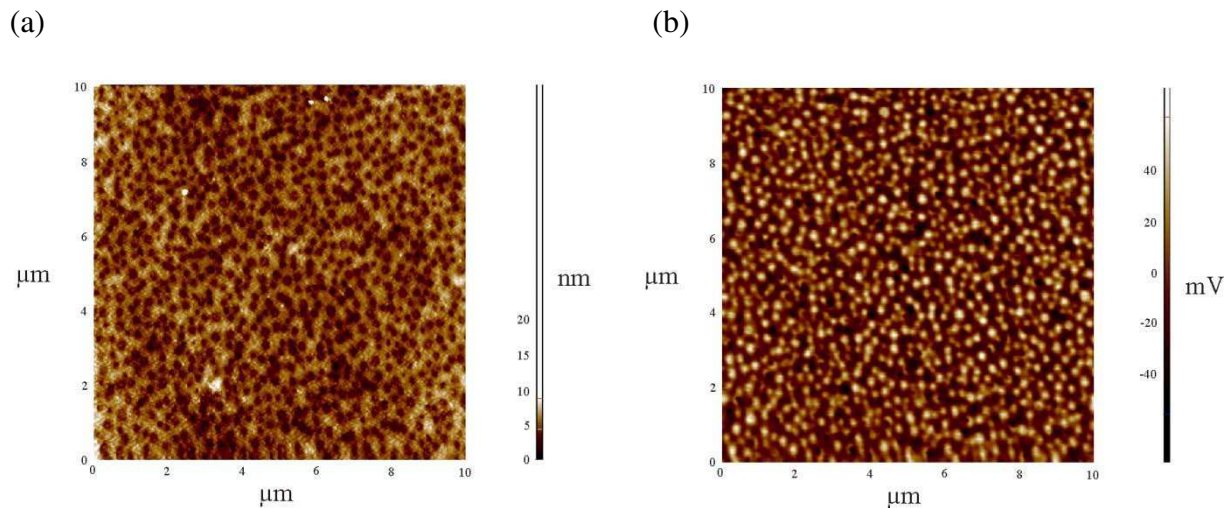


**Abbildung 72** AFM-Aufnahmen des Blockcopolymerfilms **P<sub>236</sub>block<sub>425</sub>** als fester Film (50 nm, 110 °C); (a) Topographie, (b) Oberflächenpotenzial.

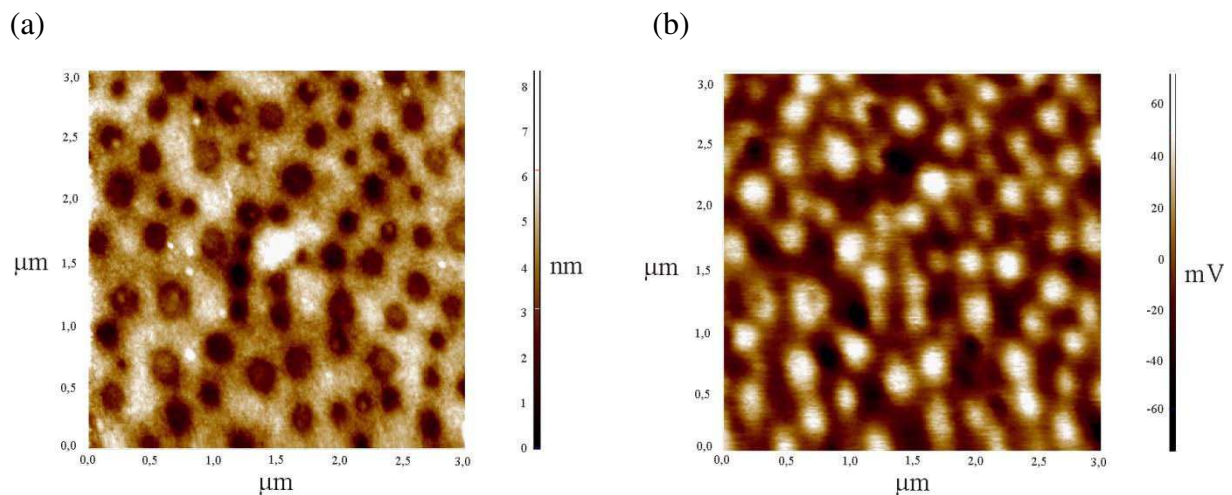
Abbildung 72 (a) gibt die Topographie des Blockcopolymerfilms von **P<sub>236</sub>block<sub>425</sub>** wieder. In der Oberfläche sind kleine Täler zu erkennen, mit einer Tiefe von etwa 5 nm. Diese Vertiefungen werden bei einer Temperatur von 250 °C für 30 min nicht beobachtet (hier nicht gezeigt). Die Ursache dieses Phänomens ist noch nicht geklärt. Es könnte sich dabei um Lösungsmittelkanäle handeln, die bei dem langsamen Verdampfen des Lösemittels bei niedrigen Temperaturen entstehen. Bei einer Schichtdicke des Polymeren von 50 nm entspricht eine Rauigkeit von etwa 5 nm 10 % der aktiven Schicht. Bei einer sehr dünnen homogenen Schicht in einer PLED folgt, dass an diesen dünnsten Stellen der Polymerschicht der geringste elektrische Widerstand herrscht. Diese Bereiche des dünnen Polymerfilms werden am stärksten beansprucht und im Verlauf der PLED-Lebensdauer kommt es dort am ehesten zu einem elektrischen Durchschlag. Weiterhin ist sowohl in der Topographie wie auch in der Darstellung des Oberflächenpotenzials in Abbildung 72 (b) kein Anzeichen einer Phasenseparation für das Blockcopolymer zu erkennen. Dafür können mehrere Gründe angeführt werden: Eine Phasenseparation bei der geringen Blocklänge von **P<sub>236</sub>block<sub>425</sub>** findet nicht statt oder eine möglicherweise stattfindende Separation ist mit der eingesetzten Messapparatur nicht detektierbar.

Die Abbildungen 73 und 74 (Seite 124) geben die Oberflächen der polymeren Filme des Blendsystems **PE2':PL4'**, in analoger Zusammensetzung zu dem Blockcopolymer **P<sub>236</sub>block<sub>425</sub>**, bei verschiedenen Auflösungen wieder. In Abbildung 73 ist ein Ausschnitt der Bauteiloberfläche von 10 µm gezeigt. Sowohl in der Darstellung der Topographie (a), wie auch in der des Oberflächenpotenzials (b), ist eine deutliche Phasenseparation des Polymerblends zu erkennen. Abbildung 74 macht durch die höhere Auflösung von 3 µm dieses Verhalten noch deutlicher. Werden die Topographien und die Oberflächenpotenziale

miteinander verglichen, ist festzustellen, dass die Talstrukturen das höhere Potenzial aufweisen. Es ergibt sich im Durchschnitt eine Rauigkeit von etwa 4 nm bei einer Potenzialdifferenz von etwa 20 mV. Da das gemessene Potenzial des jeweiligen Sektors der Austrittsarbeit entspricht, repräsentieren die Talstrukturen mit dem höheren Potenzial das Polymer **PE2'** mit Elektronenüberschußcharakter, also den Elektronenleiter beziehungsweise das Oxadiazolderivat des Polymerblends. Dementsprechend ist das Lochleitermaterial **PL4'** an den Orten mit dem tieferen Potenzial lokalisiert.



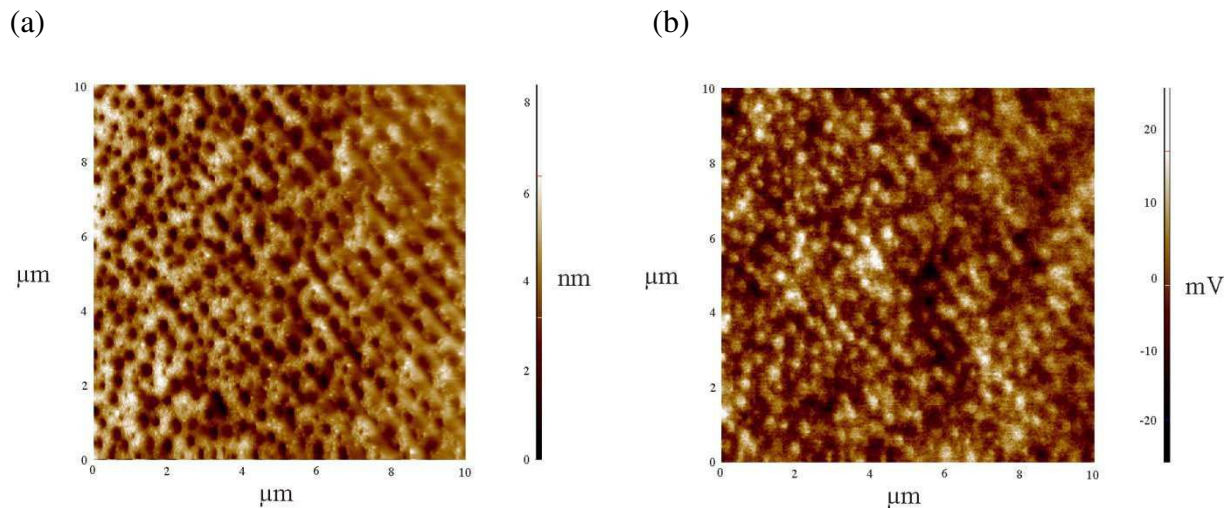
**Abbildung 73** AFM-Aufnahmen des Polymerblends **PE2':PL4'** als fester Film (40 nm, 250 °C); (a) Topographie, (b) Oberflächenpotenzial.



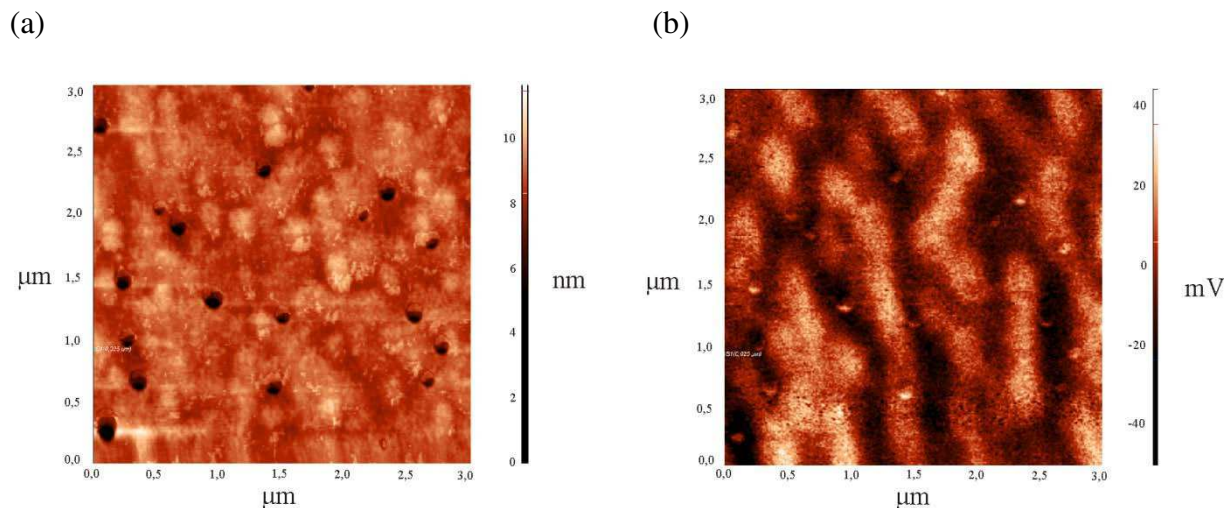
**Abbildung 74** AFM-Aufnahmen des Polymerblends **PE2':PL4'** als fester Film (40 nm, 250 °C); (a) Topographie, (b) Oberflächenpotenzial.

Die Abbildungen 75 und 76 (Seite 125) sollen verdeutlichen, dass die Phasenseparation des Polymerblends als relativ unabhängig von der Behandlung der Proben während der Verarbeitung anzusehen ist. Sowohl nach Tempern bei 110 °C wie auch bei 250 °C ist eine Separation der beiden Polymere deutlich zu erkennen. Desweiteren hängt die Ausbildung

makroskopischer Segmente nicht von den Schichtdicken der Polymere ab. Phasenseparation tritt sowohl bei Schichtdicken von 40 nm (Abbildung 73 und 74) wie auch bei 80 nm (Abbildung 75 und 76) auf. In Abbildung 75 sind rechts oben lamellenartig geordnete Strukturen zu erkennen, die sich jedoch nicht über die ganze Fläche des Substrates fortsetzen. Vor allem werden diese Strukturen in der topographischen Darstellung der Oberfläche ersichtlich. Auch die Darstellung des Oberflächenpotenzials zeigt eine gewisse Ordnung in der Ausrichtung der unterschiedlichen Segmente.



**Abbildung 75** AFM-Aufnahmen des Polymerblends **PE2':PL4'** als fester Film (80 nm, 250 °C); (a) Topographie, (b) Oberflächenpotenzial.



**Abbildung 76** AFM-Aufnahmen des Polymerblends **PE2':PL4'** als fester Film (80 nm, 110 °C); (a) Topographie, (b) Oberflächenpotenzial.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Phasenseparation des Blockcopolymers **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>** entweder nicht stattfindet oder mit den vorhandenen Mitteln nicht detektierbar ist. Es sollte jedoch möglich sein, auf die Phasenseparation in geringem Maße Einfluss zu

nehmen. Erfolgt das Tempern der aktiven Schicht nach dem Aufbringen des Polymerfilms beispielsweise in einer gesättigten Lösemittelatmosphäre, ist dadurch häufig ein Einfluss auf die Phasenseparation von Blockcopolymeren zu beobachten.<sup>[190]</sup> Der Polymerblend aus den hochmolekularen Homopolymeren **PE2'** und **PL4'** zeigt hingegen deutlich das Auftreten von Phasenseparation.

Rückschließend auf die Messergebnisse aus den PLEDs zeigen also hochmolekulare Systeme eine bessere Leistungscharakteristik als niedermolekulare Materialien. Diese kann mit der beobachteten Ausbildung einer Phasenseparation der aktiven Schicht zusammenhängen. Im Allgemeinen sind die Blendsysteme aus den Homopolymeren als die effizienteren Materialien bezüglich des Ladungstransportes anzusehen. Das hochmolekulare statistische Copolymer zeigt die höchsten Helligkeiten und Stromeffizienzen, jedoch wird auch ein extremer Abfall der Stromeffizienz bei hohen Spannungen registriert. Auch für die PLEDs aus den Blockcopolymeren wurde beobachtet, dass das Polymer mit dem größeren Polymerisationsgrad eine bessere Leistungscharakteristik zeigt als das vom Polymerisationsgrad her kürzere Blockcopolymer.



#### 4.2.5 Die Alternative - Der vernetzbare polymere Zweischichtaufbau

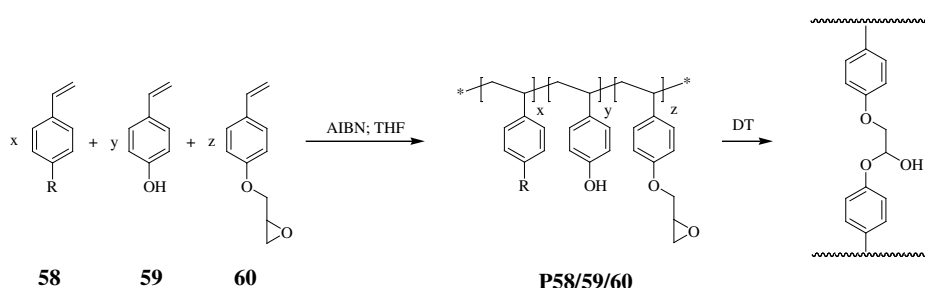
In diesem Abschnitt soll auf einen allgemein gehaltenen Ausblick bezüglich eines alternativen Prozesses zur Präparation polymerer Leuchtdioden eingegangen werden. Mit dem in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Monomerbaukasten und der einfachen Adaption chemischer Strukturen aus dem Bereich der verdampfbaren Moleküle in den vorgestellten Ansatz polymerer Matrixmaterialien auf der Basis von Polystyren, sind nicht nur Einschicht-PLEDS, sondern vielmehr auch Mehrschichtbauteile realisierbar. Um für dieses Verfahren möglichst keine niedermolekularen Verbindungen einsetzen zu müssen, wird im Folgenden ein neuartiges System beschrieben, bei dem sowohl die für eine thermische Vernetzung notwendigen Struktureinheiten, wie auch die für die spezielle Schicht notwendigen Ladungstransporteinheiten, kovalent an einer PS-Hauptkette gebunden sind.<sup>[191]</sup>

Wie bereits angesprochen, bietet der Aufdampfprozess bei der Herstellung von OLEDs einige Vorteile. Organische Moleküle mit geringer Molmasse können einfach in mehreren Schichten übereinander abgeschieden werden. Diese Schichten sind typischerweise auf spezielle Bedürfnisse des Ladungstransportes abgestimmt - entweder hinsichtlich deren Energieniveaus oder deren Schichtdicken. Durch dieses Verfahren lässt sich die Rekombinationszone der Exzitonen - also der Bereich der aktiven Schicht, in der es bevorzugt zur Rekombination der injizierten Löcher und Elektronen kommen soll - exakt einstellen. Elektrisch induzierte Abbaumechanismen in den ladungstransportierenden Materialien sind dadurch häufig minimierbar.

Um den Mehrschichtaufbau von OLEDs auf PLEDs zu übertragen, bestehen verschiedene Möglichkeiten der Vernetzung von Polymerschichten. Eine chemische Vernetzung eines aufgetragenen Polymerfilmes bietet die Möglichkeit, weitere Polymere aus Lösung auf die nun unlösliche Schicht aufzubringen. Kosteneffiziente Verarbeitungsverfahren, wie zum Beispiel das Drucken, können mittels dieser Strategie auch für polymere Mehrschichtaufbauten eingesetzt werden. Bei rein thermischer Vernetzung ist im Gegensatz zu photochemischer Vernetzung die Einführung zusätzlicher niedermolekularer Substanzen, wie beispielsweise Initiatoren, nicht notwendig. Dies ist vorteilhaft, da solche Zusätze die Lebensdauer der daraus resultierenden Bauteile negativ beeinflussen könnten. Die Wahl geeigneter funktioneller Seitengruppen, die am Polymerrückgrat kovalent gebunden sind, lässt demgegenüber eine mehr oder weniger schonende Vernetzung zu, die den polymeren Film weitestgehend unlöslich macht. Liegt ein Monomerbaukasten, wie der bisher beschriebene vor, so bietet es sich an, bei den für die Darstellung von vernetzten Schichten erforderlichen

funktionellen Monomeren ebenfalls auf ein PS-basiertes System zurückzugreifen, da die dargestellten Ladungstransportmonomere dann problemlos als Comonomere einpolymerisiert werden können. Ein bestimmter Anteil an Styrolmonomeren ist dementsprechend für die Vernetzungsreaktion mit thermisch reaktionsfähigen Funktionalitäten zu versehen. Epoxygruppen finden bei der sogenannten Warmhärtung von Epoxidharzen vielfältigen Einsatz. Die chemische Vernetzung erfolgt thermisch initiiert zwischen den Epoxygruppen und zum Beispiel polymeren aromatischen Aminen oder Alkoholen durch die Ausbildung von Amin- oder Etherbrücken. Freie Amine gehen unter Luftsauerstoff und optischer Anregung relativ einfach Oxidationsreaktionen ein. Da eine vollständige Vernetzung aller funktionellen Gruppen nie gewährleistet werden kann - also davon ausgegangen werden muss, dass nicht abreagierte und damit reaktive Funktionalitäten im polymeren Film zurückbleiben - erscheinen diese Verbindungen wenig geeignet. Besser geeignet scheinen hier phenolische Gruppen, die mit Oxiranen zu Ethern reagieren. Phenole neigen kaum zu lichtinduzierten Reaktionen und zeigen durch ihren  $pK_s$ -Wert von 10 nur schwach saures Verhalten. Phenolische Verbindungen finden in der Technik sehr häufig als Antioxidantien oder Stabilisatoren Verwendung. Dies bedeutet, dass sie ausgezeichnete Radikalfänger sind, vor allem wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten präsent sind, wie zum Beispiel in 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT). Dennoch wurden Derivate solcher Verbindungen erfolgreich über freie radikalische Polymerisationsreaktionen, wenn auch mit geringen Molekulargewichten, polymerisiert.<sup>[192]</sup>

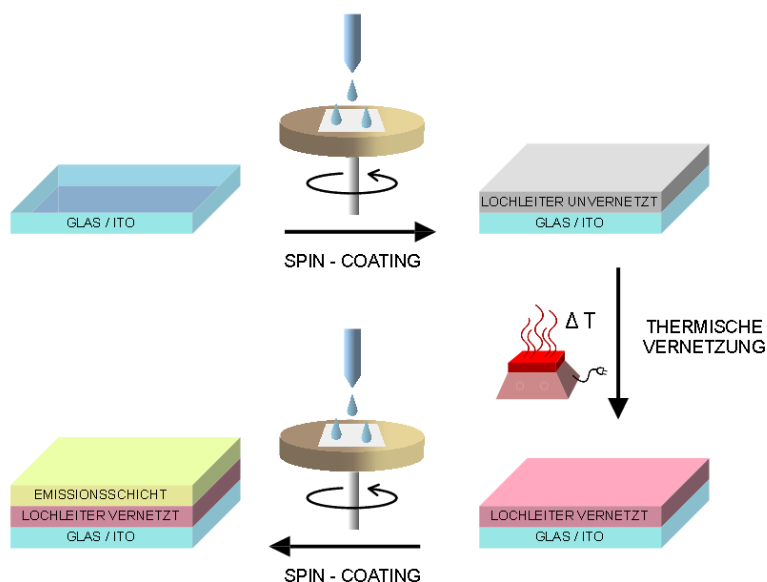
Als thermisch vernetzbare Monomere kommen aus diesen Überlegungen das 4-Hydroxystyrol **59** und das 4-Glycidyoxystyrol **60** in Frage, die nach dem in Abbildung 77 gezeigten Reaktionsablauf das Polymer zwischen unterschiedlichen Makromolekülketten über Etherbindungen vernetzen können.



**Abbildung 77** Darstellung eines thermisch vernetzbaren Terpolymers und dessen Vernetzungsprodukt.

Mit diesem Ansatz ist es ohne weiteres möglich, aus bekannten Ladungstransportmonomeren auf Basis von PS, wie die aus den vorangegangenen Kapiteln, vernetzbare Copolymere darzu-

stellen. Wird als Substituent R zum Beispiel eine Struktur mit ausreichendem Elektronenüberschußcharakter einpolymerisiert, so kann dieses Polymer als erste Schicht auf das mit Iro und PEDOT:PSS versehene Substrat aufgebracht und anschließend durch Temperung chemisch vernetzt werden.



**Abbildung 78** Darstellung der Prozessabfolge zur Darstellung polymerer Zweischichtbauteile unter thermischer Vernetzung.

Im direkten Vergleich zu einem Einschichtbauteil erfolgt bei einem Mehrschichtaufbau nach jeder Abscheidung einer Polymerschicht deren thermische Vernetzung. Abbildung 2 (Seite 6) illustrierte bereits den Aufbau eines polymeren Einschichtbauteils. In Abbildung 78 sind die zusätzlichen Schritte dargestellt, die notwendig sind, um vernetzbare Polymerschichten und damit mehrschichtige Bauteile herzustellen. Aufgezeigt ist die Verarbeitung eines Zweischichtsystems. Es ist theoretisch möglich, beliebig viele solcher Schichten nacheinander abzuschneiden, zu vernetzen und darauf wieder eine weitere Schicht aufzubringen. Dadurch werden polymere Mehrschichtbauteile möglich, falls die Quellung der polymeren Materialien in den verwendeten Lösemitteln gering ist.

Trotz der Charakteristik von Phenolen als Radikalfänger konnten mit dem TPD-Derivat **ML4** und den beiden vernetzbaren Styrolmonomeren (**59** und **60**), unter den gleichen Bedingungen einer freien radikalischen Polymerisation für eine Filmbildung und Vernetzung ausreichende Molekulargewichte realisiert werden ( $M_n$  13,5 und  $M_w$  23,0 kg mol<sup>-1</sup>). Mit Hilfe der <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie konnte ferner hinreichend genau die Konzentration der beiden reaktionsfähigen Comonomere im Makromolekül bestimmt werden. Die Vernetzungseigenheit wurde mittels der Infrarotspektroskopie genauer untersucht. Die Intensitäts-

abnahme der charakteristischen Bande der Epoxy-Funktionalität bei  $915\text{ cm}^{-1}$  eignet sich dabei als Indikator während der Temperung. Bei Verwendung eines Modellpolymeren aus unsubstituiertem Styrol und den beiden vernetzbaren Gruppen (**59** und **60**) in einem Verhältnis von 0,8 : 0,1 : 0,1 wurde ermittelt, dass etwa 50 % der reaktiven Funktionalitäten bei einer Temperatur von  $170\text{ °C}$  bereits nach 10 min reagiert haben. Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde ein lochleitendes Polymer aus dem Monomer **ML4**, dem Oxiran- (**60**) und dem Phenolmonomer (**59**) dargestellt, auf einem mit ITO und PEDOT:PSS beschichteten Substrat abgeschieden und unter denselben Bedingungen vernetzt. Mittels eines spin-coating-Prozesses wurde im Anschluss ein statistisches Copolymer aus dem elektronenleitenden Monomer **43** und einem polymerisierbaren orange emittierenden Iridium-Komplex abgeschieden. Es zeigte sich eine Verbesserung der Lebensdauer um etwa den Faktor 2 bei gleichbleibender Leuchtdichte im Vergleich zu einem phosphoreszenten Terpolymer aus den gleichen Monomeren im Einschichtaufbau. Allerdings nahm in derselben Dimension auch die Stromeffizienz des Bauteils ab.

## 5 Zusammenfassung

Mit Seitenkettenpolystyrenen wurde ein neues Synthesekonzept für phosphoreszente polymere LED-Materialien aufgestellt und experimentell verifiziert.

Zunächst erfolgten auf Grundlage strukturell einfacher Verbindungen Untersuchungen zum Einfluss von Spacern zwischen aktiven Seitengruppen und dem Polystyrenrückgrat. Es wurden Synthesemethoden für die Monomere etabliert, durch die aktive Elemente - Elektronen- und Lochleiter - mit und ohne diesen Spacer zugänglich sind. Durch Kombination dieser Monomere waren unter Hinzunahme von polymerisierbaren Iridium-Komplexen in unterschiedlicher Emissionswellenlänge (RGB) durch radikalische Polymerisation statistische Terpolymere darstellbar. Es wurde gezeigt, dass die Realisierung bestimmter Verhältnisse zwischen Loch-, Elektronenleiter und Triplettmitter in ausreichender Molmasse möglich ist. Die Glasstufen der Polymere zeigten eine deutliche Strukturabhängigkeit: Ohne Spacer lagen die Glastemperaturen bei annähernd 200 °C, wohingegen mit Spacern ein Absinken um 120 K auf etwa 80 °C registriert wurde. Auf die Lage der Grenzorbitale übten die Spacer nahezu keinen Einfluss aus. Die unterschiedlichen Makromoleküle kamen in polymeren Licht emittierenden Dioden (PLEDS) zum Einsatz, wobei ein deutlicher Einfluss der Spacereinheiten auf die Leistungscharakteristik der PLEDs festzustellen war: Sowohl Effizienz, Leuchtdichte wie auch Stromdichte waren durch den Einsatz der kompakten Makromoleküle ohne Spacer deutlich höher, während die Einsatzspannung der Bauteile auf ca. 2,5 V abnahm. Diese Beobachtungen begründeten sich hauptsächlich in der Verwendung der aliphatischen Spacer, die den Anteil im Polymer erhöhten, der keine Konjugation und damit elektrisch isolierende Eigenschaften besaß. Diese Schlussfolgerungen waren mit allen drei realisierten Emissionsfarben grün, rot und blau verifizierbar. Die besten Messergebnisse erzielte eine PLED aus einem grün emittierenden und spacerlosen Terpolymer mit einer Stromeffizienz von etwa 28 cd A<sup>-1</sup> (bei 6 V) und einer Leuchtdichte von 3200 cd m<sup>-2</sup> (bei 8 V).

Ausgehend von obigen Ergebnissen konnten neue Matrixmaterialien aus dem Bereich verdampfbarer Moleküle geringer Molmasse in das Polystyrenseitenkettenkonzept integriert werden. Es wurden Strukturvariationen sowohl von loch- wie auch von elektronenleitenden Verbindungen als Homopolymere dargestellt und als molekular dotierte Blendsysteme in PLEDs untersucht. Sieben verschiedene lochleitende Polymere mit Triarylamin-Grundkörper und drei elektronendefizitäre Polymere auf der Basis von Phenylbenzimidazol konnten erfolgreich in den Polymeransatz integriert werden. Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen zeigten kaum eine Veränderung der Charakteristika zwischen verdampfbar-

Molekülen und den dargestellten Makromolekülen. Diese ladungstransportierenden Makromoleküle wurden als polymere Matrices molekular dotiert und lösungsbasiert zu Einschicht-PLEDS verarbeitet. Als aussichtsreichstes Lochleiterpolymer dieser Reihe, mit einer Stromeffizienz von etwa  $33 \text{ cd A}^{-1}$  (bei 8 V) und einer Leuchtdichte von  $6700 \text{ cd m}^{-2}$  (bei 10 V), stellte sich ein Triarylaminderivat mit Carbazolsubstituenten heraus. Als geeignetstes Matrixmaterial für die Elektronenleitung wurde ein *meta*-verknüpftes Di-Phenylbenzimidazol ausfindig gemacht, das in der PLED eine Stromeffizienz von etwa  $20 \text{ cd A}^{-1}$  (bei 8 V) und eine Leuchtdichte von  $7100 \text{ cd m}^{-2}$  (bei 10 V) erzielte.

Anschließend wurden die geeignetsten Monomere zu Copolymeren kombiniert: Die lochleitende Einheit bildete ein carbazolylsubstituiertes Triarylammin und die elektronenleitende Einheit war ein disubstituiertes Phenylbenzimidazol. Dieses Copolymer diente im Folgenden dazu, PLEDs zu realisieren und die Leistungsdaten mit denen eines Homopolymerblends zu vergleichen, wobei der Blend die bessere Leistungscharakteristik zeigte. Gepulste Elektrolumineszenzmessungen legten den Schluss nahe, dass sich die Ladungsmobilität im Blend der Homopolymere etwas ausgeglichener präsentiert und darin ein Grund für dessen bessere Eigenschaften als Matrixmaterial zu finden ist. Mit dem Homopolymerblend waren Bauteileffizienzen von annähernd  $30 \text{ cd A}^{-1}$  (bei 10 V) und Leuchtdichten von  $6800 \text{ cd m}^{-2}$  neben einer Verringerung der Einsatzspannung realisierbar.

Für die abschließende Darstellung bipolarer Blockcopolymerer wurde auf die Nitroxidvermittelte Polymerisation zurückgegriffen. Mit dieser Technik waren kontrollierte radikalische Polymerisationen mit ausgewählten Monomeren in unterschiedlichen Blocklängen durchführbar. Diese Blockcopolymerer kamen als molekular dotierte Matrices in phosphoreszenten grün emittierenden PLEDs zum Einsatz. Die Bauteile wurden sowohl mit statistischen Copolymeren, wie auch mit Homopolymerblends in gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlichem Polymerisationsgrad hinsichtlich der Leistungscharakteristik verglichen. Kernaussage dieser Untersuchungen ist, dass hochmolekulare Systeme eine bessere Leistungscharakteristik aufweisen als niedermolekulare Matrices. Über Rasterkraftmikroskopie konnte eine Phasenseparation in einem Größenbereich von etwa 10 nm für den hochmolekularen Homopolymerblend nachgewiesen werden. Für die Blockcopolymerer war es nicht möglich eine Phasenseparation zu beobachten, was vorwiegend auf deren zu geringe Blocklänge zurückgeführt wurde.

Zusammenfassend sind durch die vorliegende Arbeit die folgenden Erkenntnisse des Verhaltens makromolekularer Seitenkettenpolymere als Matrixmaterialien in phosphoreszenten PLEDs gewonnen worden:

1. Effiziente Bauteile mit niedriger Einschaltspannung können mit Terpolymeren realisiert werden, bei denen alle für Elektrolumineszenz notwendigen Elemente an einer polymeren Hauptkette kovalent gebunden sind.
2. Spacer zwischen dem polymeren Rückgrat und den aktiven Seitengruppen dieser Terpolymere üben einen negativen Effekt auf die Bauteilcharakteristik aus. Eine kompakte Polymerarchitektur ist daher zu favorisieren.
3. Chemische Strukturen aus dem Bereich der verdampfbaren Moleküle geringer Molmasse sind ohne Weiteres in dieses Polymerkonzept integrierbar. Es wird kaum ein Effekt der polymeren Anbindung der Materialien zu ihren niedermolekularen Analoga hinsichtlich des optischen oder elektrochemischen Verhaltens registriert.
4. Durch die Realisierung von molekular dotierten Blends mit neuen Homopolymeren ist es möglich, geeignete Zielstrukturen für den Ladungstransport zu evaluieren und diese Materialien für folgende Untersuchungen zu kombinieren.
5. Der Einsatz eines Homopolymerblends aus polymerem TCTA und TBPI, der als Ladungstransportmatrix mit einem phosphoreszenten Emitter verwendet wird, liefert bessere Leistungsdaten der PLED als ein statistisches Copolymer.
6. Über die Nitroxid-vermittelte Polymerisation sind bipolare Makromoleküle zugänglich, wobei deren Blocklängen und damit deren Molmassen variierbar sind.
7. Hochmolekulare Systeme aus polymerem TPD und *tert*-BuPBD liefern gegenüber niedermolekularen Systemen als Matrixmaterial in phosphoreszenten PLEDs die bessere Leistungscharakteristik.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Materialien und Chemikalien

Soweit nicht anders vermerkt, werden alle verwendeten Chemikalien von SIGMA-ALDRICH oder ACROS ORGANICS in der besten verfügbaren Reinheitsstufe bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die Separation und Reinigung der Rohprodukte mittels säulenchromatographischen Trennverfahren findet Silica-Gel der Firma MERCK KGaA Verwendung. Bei Normalphasentrennungen kommt Silica-Gel 60 (60 - 200  $\mu\text{m}$ ) und für Trennungen in Umkehrphase LiChroprep RP-18 (40 - 63  $\mu\text{m}$ ) der Firma MERCK KGaA zum Einsatz. Die Lösungsmittel für säulenchromatographische Trennung, Umkristallisation, Extraktion und sonstige Separationsmethoden werden von Th. Geyer GmbH, MERCK KGaA und J.T. Baker bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt, sauerstofffreie Lösungsmittel von SIGMA-ALDRICH oder ACROS ORGANICS, gelagert über Molekularsieb. Als Lösungsmittel für freie radikalische Polymerisationen wird frisch über Natrium destilliertes THF eingesetzt - destilliert in einem Glove-Box-System mit  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Argon der Firma Linde AG findet als Reaktionsschutzgas Verwendung und die Glasapparaturen werden, soweit notwendig und in den jeweiligen Synthesevorschriften vermerkt, vor dem Einsatz je drei Mal durch vorsichtiges evakuieren unter Hitzeeinfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  befreit und anschließend mit Argon geflutet. AIBN ist vor der Verwendung in MeOH umkristallisiert. Alle kontrolliert radikalischen Polymerisationen werden durch einen dreifachen „freeze-pump-thaw“-Zyklus vorbereitet (vgl. *Synthesemethode VI*), bevor die Reaktionslösungen mit der Ampullenschweißtechnik versiegelt werden. Alle freien radikalischen Polymerisationen erfolgen in einer mit Stickstoffatmosphäre gefluteten Glove-Box.

### 6.2 Methoden

#### *Dünnschichtchromatographie (TLC)*

Normalphase: MACHEREY-NAGEL ALUGRAM SIL G/UV<sub>254</sub>

Umkehrphase: MERCK KGaA DC Kieselgel 60 RP-18 F<sub>254S</sub>



### *Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)*

<sup>1</sup>H NMR: VARIAN UNITY INOVA 500; 500 MHz

<sup>13</sup>C NMR: VARIAN UNITY INOVA 500; 125,7 MHz

Die Messungen erfolgen bei RT in den angegebenen Lösemitteln, die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

### *Elementaranalyse (EA)*

Thermo SCIENTIFIC FlashEA 1112 CHNS/O Automatic Elemental Analyser.

### *Massenspektrometrie (MS)*

API 2000 Tripel-Quadrupol-Massenspektrometer, Fa. applied biosystems.

### *Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)*

NETZSCH DSC 204 (Scan Rate 10 K min<sup>-1</sup>).

### *Schmelzpunktbestimmung*

Digitales Schmelzpunktmessgerät Stuart SMP10.

### *UV/vis-Spektroskopie*

Die Absorptionsspektren werden bei RT, als Lösung in den angegebenen Lösungsmitteln in Quarzküvetten (d = 10 mm) und / oder als Film (aufgeschleudert aus 0,5 %-iger Chloroformlösung auf Quarzgläser), an einem PerkinElmer Lambda 950 Spektrometer vermessen. Die homopolymeren Lochleiter **PL3a-f** werden aus Konzentrationen von 20 g l<sup>-1</sup> in Toluol (**PL3a-c** und **PL3e**) beziehungsweise THF (**PL3d** und **PL3f**) zu 100 nm dicken Filmen auf Quarzgläser durch spin-coating aufgebracht. Die Absorption der Filme wird an einem Carry 5000 UV/vis Spektrometer vermessen.

### *Photolumineszenz-Spektroskopie (PL)*

Die Photolumineszenzspektren werden bei RT, als Lösung in den angegebenen Lösungsmitteln in Quarzküvetten (d = 10 mm) und / oder als Film (aufgeschleudert aus 0,5 %-iger Chloroformlösung auf Quarzgläser), an einem PerkinElmer LS50B Spektrometer aufgezeichnet. Die Photolumineszenz der homopolymeren Lochleiter **PL3a-f** erfolgte an den gleichen Filmen, die für die UV/vis-Messungen präpariert werden. Während der Messungen

werden die Proben mit einem He-Kryostaten gekühlt und für die Messungen des stationären Zustandes im Vakuum und bei den temperaturabhängigen zeitaufgelösten Messungen in einer He-Atmosphäre mit niedrigem Druck vermessen. Die Temperatur wird mit einem Controller ITC502 von OXFORD INSTRUMENTS aufgezeichnet. Die Anregungswellenlänge für die zeitaufgelösten Messungen erfolgt bei einer Wellenlänge von 355 nm eines Nd:YAG Lasers bei einer Messfrequenz von 10 Hz. Die Emission wird mit einer ICCD Kamera ANDOR iStar, verbunden mit einem Spektrometer MS257 von Newport Oriel Instruments, aufgezeichnet. Die Messungen des stationären Zustandes erfolgen bei Anregungswellenlängen von 355 und 364 nm eines Ar<sup>+</sup>-Lasers mit einer CCD Kamera ANDOR iDus verbunden mit einem Spektrometer MSH201 von Newport Oriel Instruments.

#### *Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)*

Die Spektren werden an einem FT-IR-Spektrometer Digilab Scimitar FTS2000 FT-IR Spektrometer, ausgestattet mit einem Golden Gate Mk II ATR-System von Specac, von den pulverigen Feststoffen aufgenommen.

#### *Photo-Elektronen-Spektroskopie (UPS)*

Um die HOMO-Lagen der polymeren Feststoffe zu bestimmen kommt ein RIKEN KEIKI AC-2 Photo-Elektronen-Spektrometer zum Einsatz.

#### *Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)*

Um die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen der Polymere zu bestimmen, werden Gel-Permeations-Chromatogramme bei RT in THF aufgezeichnet. Neben einer Vorsäule wurden drei Säulen von Waters (Styragel, HR3 7,8 mm I.D. x 300 mm, 500 - 30.000, HR4 7,8 mm I.D. x 300 mm, 5.000 - 600.000, HR5 7,8 mm I.D. x 300 mm, 50.000 - 4.000.000), gefüllt mit einem Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol 5 µm, genutzt. Polystyren-Standards von Polymer Laboratories (VARIAN) werden verwendet. Die zu analysierende Polymerlösung mit einer Konzentration von 2 mg l<sup>-1</sup> in THF wird für 24 h bei RT gerührt und anschließend über einen PTFE-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 1 µm filtriert. Es erfolgt eine Injektion von je zwei mal 100 µl der Lösung über den Autosampler. Die Molekulargewichte werden anschließend mit der Empower Software von Waters kalkuliert.

Tabelle 24: Kalibrierung GPC.

PS- Standards Molmasse in g mol <sup>-1</sup>	Retentionsvolumen in ml					
	UV-Detektor			RI-Detektor		
9835000	15,830	15,834	15,829	16,006	16,006	16,012
6035000	16,261	16,261	16,268	16,444	16,442	16,440
3053000	16,893	16,904	16,910	17,075	17,076	17,078
915000	18,257	18,251	18,257	18,433	18,434	18,431
483000	19,301	19,301	19,308	19,486	19,487	19,482
184900	20,920	20,908	20,926	21,093	21,091	21,095
60450	23,088	23,094	23,093	23,272	23,271	23,268
19720	25,564	25,563	25,569	25,748	25,746	25,741
8450	27,343	27,355	27,361	27,525	27,527	27,530
3370	29,038	29,032	29,037	29,213	29,213	29,210
1260	30,638	30,639	30,642	30,818	30,818	30,811
580	31,655	31,643	31,661	31,815	31,813	31,817
162	33,411	33,416	33,415	33,588	33,587	33,584

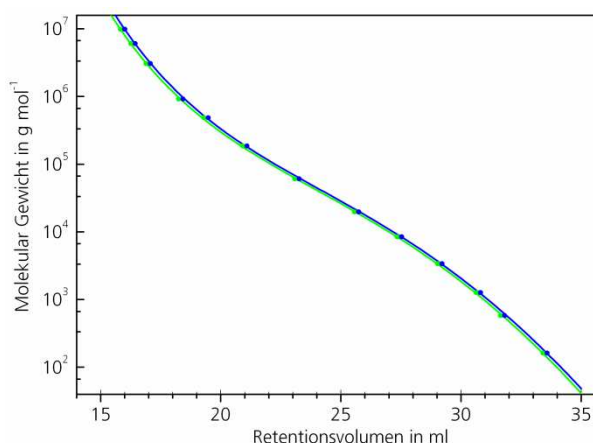


Abbildung 79: Kalibrierkurve GPC.

### *Cyclovoltammetrie (CV)*

Zur Bestimmung des elektrochemischen Verhaltens der Polymere bei Red/Ox-Vorgängen werden Cyclovoltamogramme aufgezeichnet. Zum Einsatz kommt ein EG&G Parc model 273 Potentiostat. Die Messzelle besteht aus einem Drei-Elektroden-Aufbau: eine Glas-Carbon-Elektrode, ein Platin-Netz und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl, ges. AgCl). 0,1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in Acetonitril dient als Elektrolyt und das Halbwerts-Potenzial eines Ferrocen-Standards ist mit diesem Aufbau zu 435 mV bestimmt. Die Glas-Carbon-Messelektrode wird mit 5 µl einer 1%-igen Polymerlösung aus CHCl<sub>3</sub> durch Auftropfen mit der Lösung benetzt und anschließend für 2 h bei 60 °C getrocknet, so dass ein dünner Polymerfilm zurückbleibt. Soweit nichts anderes angegeben, wird mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s<sup>-1</sup> gearbeitet.

### *PLED-Aufbau*

*Präparationsverfahren I:* Die Glassubstrate mit transparenter Indium-Zinn-Oxid (ITO) Anode, deren Flächenwiderstand mit 20 Ohm/□ und Leuchtfläche mit 85 mm<sup>2</sup> angegeben ist, werden von OPTREX Europe GmbH bezogen. Vor der Beschichtung erfahren die Substrate eine nass-chemische Reinigung in einem Ultraschallbad, wonach die Substrate in ein Glove-Box-System überführt werden, in dem alle weiteren Arbeiten und Charakterisierungen erfolgen.

Als Lochinjektionsschicht kommt PEDOT:PSS (CH8000 von H.C. Starck) zum Einsatz, das durch einen spin-coating-Prozess auf das gereinigte Substrat aufgebracht und anschließend für 5 min bei Temperaturen über 130 °C von restlichem Lösungsmittel befreit wird. Die spin-coating-Parameter sind so gewählt, dass eine Schichtdicke von etwa 80 nm resultiert. Die Lösungen in Chlorbenzol werden auf einem Schüttler für 24 h homogenisiert und anschließend über einen Spritzenfilter (PTFE, Porengröße 0,1 µm) direkt auf das PEDOT:PSS-beschichtete Substrat filtriert. Die für die molekulare Dotierung der untersuchten Polymermatrizes verwendeten phosphoreszenten Emitter **47** bzw. **53** werden von American Dye Source, Inc. bzw. MERCK KGaA bezogen. Die Auswahl der Parameter für den anschließenden spin-coating-Prozess erfolgt mit dem Ziel, Polymerschichtdicken zwischen 70 und 100 nm zu realisieren. Der konsekutive Tempersschritt (110 °C, 10 min) sorgt für das vollständige Verdampfen des Lösemittels. Anschließender Prozess ist das Aufbringen der Kathode durch Vakuumverdampfen bei einem Druck von  $10^{-5}$  Pa, wodurch aufeinanderfolgend 4 nm CsF, 15 nm Ca und 50 nm Ag abgeschieden werden. Die Durchführung aller Arbeitsschritte erfolgt in einem Reinraum. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein separates Substrat in analoger Weise gereinigt, mit jeweils den gleichen spin-coating-Parametern aufgebaut und an einem Veeco Dektak 150 vermessen.

*Präparationsverfahren II:* Die mit ITO beschichteten Glassubstrate, deren Flächenwiderstand mit 20 Ohm/□ und Leuchtfläche mit 4 mm<sup>2</sup> angegeben ist, werden von OPTREX Europe GmbH bezogen. Die Vorbereitung der Substrate erfolgt in gleicher Weise wie es für den allgemeinen Aufbau I angegeben ist. Als Lochinjektionsschicht kommt PEDOT:PSS (CH8000 von H.C. Starck) zum Einsatz. Kathodenmaterial ist eine Kombination aus 5 nm Ba und 150 nm Al.

#### *PLED-Charakterisierung*

Die physikalische Charakterisierung der nach *Präparation I* aufgebauten PLEDs erfolgt in einem Glove-Box-System hinsichtlich folgender Kennlinien in Abhängigkeit der angelegten Spannung: Strom/Spannung, Effizienz/Spannung und Leuchtdichte/Spannung. Als Messplatz dient eine KEITHLEY 236 Strom/Spannungs-Quelle kombiniert mit einem Optometer Model GO352 (UDT Instruments) mit kalibriertem Sensorkopf. Ein EPP 2000 Dioden-Array-Spektrometer von StellarNet Inc. dient zur Aufnahme der Elektrolumineszenzspektren. Die Charakterisierung der nach *Präparation II* aufgebauten PLEDs erfolgt mit einem KONICA MINOLTA Spektroradiometer CS-2000.

### *Rasterkraftmikroskopie (AFM)*

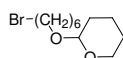
Die Proben für die Rasterkraftmikroskopie werden entsprechend den Proben aus dem beschriebenen *Präparationsverfahren II*, jedoch ohne das Aufdampfen der Kathode für die PLEDS hergestellt. Als Messgerät kommt ein NT-MTD „solver“ Rasterkraftmikroskop zum Einsatz.

### *O<sub>FET</sub>-Aufbau*

Die präparierten O<sub>FET</sub>-Strukturen sind als sogenannte „bottom-gate“-Strukturen konfiguriert und werden auf einem Silizium-Substrat aufgebracht. Das Gate-Dielektrikum wird thermisch in einer Dicke von 230 nm bei einer Kapazität von 14,6 nF cm<sup>-2</sup> direkt auf den Wafer abgeschieden. Auf das SiO<sub>2</sub> werden die Goldelektroden („source“ und „drain“) durch Photolithographie erzeugt (L = 10 µm, W = 195 nm). Anschließend erfolgen die gründliche nasschemische Reinigung der Substrate und eine Behandlung mit Hexamethyldisiloxan. Das zu untersuchende Polymer wird durch spin-coating aus Chloroform oder einer Mischung aus Chlorbenzol/Chloroform 1:1 in Konzentrationen von 7 - 10 g L<sup>-1</sup> unter Inertatmosphäre aufgeschleudert und anschließend für 5 min bei 100 °C getempert. Die O<sub>FET</sub>-Charakteristik wird im Dunkeln in einer Glove-Box mittels zweier Strom-Spannungs-Messquellen 236 mit einer Ansteuerungseinheit 2361 und der Metrics Software (alles von KEITHLEY) ermittelt.

## 6.3 Synthesen

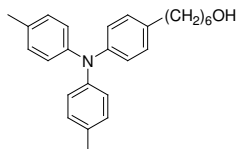
### 6.3.1 2-(6-Bromhexyloxy)tetrahydro-2H-pyran **26**



35 g 6-Bromhexan-1-ol (0,19 mol) und eine Spatelspitze p-TSS werden in 60 ml trockenem Toluol gelöst, eine Mischung aus 30 ml 3,4-Dihydropyran (0,33 mol) in 40 ml trockenem Toluol zugetropft und die Reaktionsmischung für 4 h bei 100 °C gerührt, anschließend 4,7 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (34,0 · 10<sup>-2</sup> mol) zugegeben, über Nacht bei RT gerührt, filtriert und danach am Rotationsverdampfer konzentriert. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Hexan/EAc 10:1 führt zu 35,62 g des sauberen Produktes, als schwach gelbes Öl. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>2</sub> (MW 265,19 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 71 %; EA ber. C 49,82, H 7,98, best. C 49,69, H 7,84; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 4,54 (m, 1H, OCHO), 3,83 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>-Pyran), 3,70 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>-alkyl), 3,47 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>-Pyran), 3,36 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3,34 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>-Alkyl),

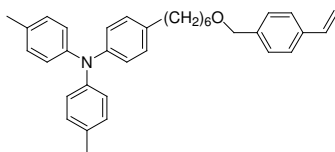
1,84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1,80 (m, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 1,67 (m, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 1,6...1,35 (m, Alkyl).

### 6.3.2 6-[4-(Di-p-tolyl-amino)-phenyl]-hexan-1-ol **27**



5,76 g (4-Bromphenyl)-di-p-tolyl-amin **25** ( $1,64 \cdot 10^{-2}$  mol) werden vorgelegt, die Apparatur von Sauerstoff befreit, 80 ml trockenes THF und 80 ml trockenes Hexan zugegeben und auf -78 °C gekühlt. Langsam werden 10,25 ml *n*-BuLi (1.6 M in Hexan,  $1,64 \cdot 10^{-2}$  mol) zu dosiert, für 45 min bei -78 °C gerührt, 4,77 g **26** zugegeben und die Mischung über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 20 ml THF gelöst und für 2 h bei 50 °C mit 20 ml 2 N HCl gerührt. Die separierte organische Phase wird mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Hexan/EAc 1:1 macht 4,94 g des Produktes **27**, als farbloses Öl zugänglich. C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>NO (MW 373,53 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 81 %; EA ber. C 83,60, H 8,37, N 3,75, best. C 83,42, H 8,33, N 3,69; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 7,02 (m, 6H, ArH), 6,96 (m, 6H, ArH), 3,64 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2,54 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2,30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,58 (m, 4H, Alkyl), 1,39 (m, 4H, Alkyl).

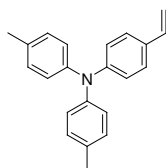
### 6.3.3 Di-p-tolyl-{4-[6-(4-vinyl-benzyloxy)-hexyl]-phenyl}-amin **ML1**



0,16 g elementares Na ( $6,68 \cdot 10^{-3}$  mol) wird in kleine Portionen gebracht und vorgelegt, die Apparatur von Sauerstoff befreit und dabei ausgeheizt. 2,50 g **27** ( $6,68 \cdot 10^{-3}$  mol), gelöst in 20 ml trockenem THF, werden zugegeben und die Mischung für 16 h unter Rückfluss gerührt, 1,15 g 1-Chlormethyl-4-vinyl-benzol ( $7,53 \cdot 10^{-3}$  mol, techn., zuvor gereinigt über KG 60) zudosiert und für weitere 16 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wird in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer konzentriert. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Aceton/H<sub>2</sub>O im Verhältnis 10:1 über RP-18 KG ergibt 2,0 g sauberes Produkt in Form eines

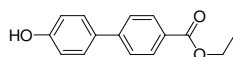
leicht gelben Öles.  $C_{35}H_{39}NO$  (MW 489,69 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 61 %; EA ber. C 85,84, H 8,03, N 2,86, best. C 85,52, H 7,98, N 2,77; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 7,41 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, ArH), 7,32 (d, 2H, ArH), 7,04 (m, 6H, ArH), 6,98 (m, 6H, ArH), 6,73 (dd, *J* = 10,8 Hz, 17,6 Hz 1H, ArCHCH<sub>2</sub>), 5,76 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,25 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 4,51 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>O), 3,48 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 2,56 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2,32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,63 (m, 4H, Alkyl), 1,40 (m, 4H, Alkyl); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 145,78 (1C, N-Cq), 145,64 (2C, N-Cq), 138,27 (1C, Cq), 136,81 (1C, Cq), 136,60 (1C, Cq), 136,54 (1C, -CH=), 131,74 (2C, Cq), 129,69 (4C, ArCH), 128,93 (2C, ArCH), 127,78 (2C, ArCH), 126,17 (2C, ArCH), 123,93 (4C, ArCH), 123,50 (2C, ArCH), 113,64 (1C, =CH<sub>2</sub>), 109,83 (1C), 109,79 (2C), 108,08 (1C), 72,54 (1C, ArCH<sub>2</sub>O), 70,36 (1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 35,19 (1C, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31,43 (1C, ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29,68 (1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 29,14 (1C, Ar(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26,05 (1C, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 20,74 (3H, CH<sub>3</sub>).

#### 6.3.4 *Di-p-tolyl-(4-vinyl-phenyl)-amin ML2*



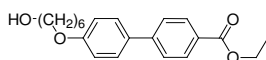
1,48 g MePPh<sub>3</sub>Br (4,14 10<sup>-3</sup> mol) werden vorgelegt, die Apparatur von Sauerstoff und Wasser befreit und mit Ar gefüllt, 15 ml trockenes THF zugegeben und die Mischung auf 0 °C gekühlt. Es erfolgt ein langsames Zutropfen von 2,6 ml *n*-BuLi (1,6 M in Hexan, 4,14 10<sup>-3</sup> mol). Nach 10 minütigem Rühren bei 0 °C wird eine Lösung von 0,50 g *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-aminobenzaldehyd **29** (1,66 10<sup>-3</sup> mol) in 10 ml trockenem THF langsam über das Septum injiziert, für 2 h bei RT gerührt, das Rohprodukt anschließend in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer konzentriert. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Hexan/EAc 10:1 ergibt 0,42 g des sauberen Produktes in Form eines hellgelben Feststoffes.  $C_{22}H_{21}N$  (MW 299,41 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 85 %; EA ber. C 88,25, H 7,07, N 4,68, best. C 88,46, H 6,99, N 4,55; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 7,24 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, ArH), 7,05 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, ArH), 6,98 (d, 4H, ArH), 6,96 (d, 2H, ArH), 6,63 (dd, *J* = 10,8 Hz, 17,6 Hz, 1H, ArCHCH<sub>2</sub>), 5,60 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,11 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 2,30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

### 6.3.5 Ethyl-4'-hydroxybiphenyl-4-carboxylat **30**



10,00 g **29** ( $4,67 \cdot 10^{-2}$  mol) werden in 170 ml EtOH und 5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, für 5 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend in ges.  $\text{NaHCO}_3$  (aq.) ausgefällt, der Feststoff filtriert und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Durch Rekristallisation aus Hexan werden 9,66 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle erhalten.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (MW  $242,27 \text{ g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 85 %; EA ber. C 74,36, H 5,82, best. C 74,21, H 5,88;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 8,09 (d,  $J = 8,4 \text{ Hz}$ , 2H, Biph), 7,61 (d, 2H, Biph), 7,53 (d,  $J = 8,6 \text{ Hz}$ , 2H, Biph), 6,94 (d, 2H, Biph), 5,14 (s, 1H, OH), 4,40 (q,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,42 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.6 Ethyl-4'-(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl-4-carboxylat **31**

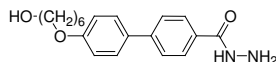


9,42 g **30** ( $3,89 \cdot 10^{-2}$  mol) werden in 150 ml trockenem DMF gelöst, 7,24 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $5,24 \cdot 10^{-2}$  mol) und eine Spatelspitze KJ zugegeben und unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf Siedetemperatur erhitzt. Nach der Zugabe von 11,83 g 6-Bromhexan-1-ol ( $6,53 \cdot 10^{-2}$  mol) wird für 3 h unter Rückfluss gerührt, danach vorsichtig in  $\text{H}_2\text{O}$  ausgefällt und der Feststoff abfiltriert.

Rekristallisation aus EtOH ergibt 8,55 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (MW  $342,43 \text{ g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 64 %; EA ber. C 73,66, H 7,65, best. C 73,98, H 7,41;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 8,07 (d,  $J = 8,5$ , 2H, Biph), 7,61 (d, 2H, Biph), 7,56 (d,  $J = 8,8 \text{ Hz}$ , 2H, Biph), 6,98 (d, 2H, Biph), 4,39 (q,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4,01 (t,  $J = 6,6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3,67 (t,  $J = 6,6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 1,83 (m, 2H, Alkyl), 1,62 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1,54 (m, 2H, Alkyl), 1,45 (m, 2H, Alkyl), 1,41 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.7 4'-(6-Hydroxyhexyloxy)biphenyl-4-carbohydrazid **32**

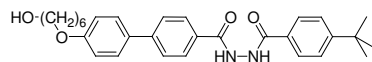


2,00 g **31** ( $5,84 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 50 ml Propan-2-ol gelöst und auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt, 8,5 ml Hydrazinhydrat (0,17 mol) zugetropft und die Mischung für 48 h unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Rekristallisation aus MeOH ergibt 1,59 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$  (MW  $328,41 \text{ g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 83 %; EA ber. C 69,49, H 7,37, N 8,53, best. C 69,49, H 7,37, N 8,53;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 7,94 (d,  $J = 8,3 \text{ Hz}$ , 2H, Biph), 7,70 (d, 2H, Biph), 7,66 (d,  $J = 8,8 \text{ Hz}$ , 2H, Biph), 7,04 (d, 2H, Biph), 4,06 (t,  $J = 6,5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3,54 (t,  $J = 6,5 \text{ Hz}$ , 2H,



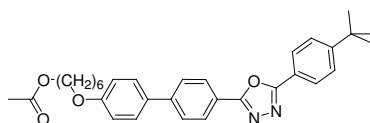
CH<sub>2</sub>OH), 1,81 (m, 2H, Alkyl), 1,54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1,52 (m, 2H, Alkyl), 1,46 (m, 2H, Alkyl).

### 6.3.8 *N'-(4-tert-Butylbenzoyl)-4'-(6-hydroxyhexyloxy)biphenyl-4-carbohydrazid 33*



1,10 g **32** ( $3,35 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 17 ml Pyridin gelöst, ein Gemisch aus 0,66 g 4-*tert*-Butylbenzoylchlorid ( $3,35 \cdot 10^{-3}$  mol) in 7 ml THF zu dosiert, für 54 h bei RT gerührt, in 130 ml 5 N HCl gefällt, der Niederschlag abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Rekristallisation aus EtOH ergibt 1,25 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle. C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MW 488,62 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 76 %; EA ber. C 73,74, H 7,43, N 5,73, best. C 73,40, H 7,68, N 5,78; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ) 10,52 (s, 1H, NH), 10,45 (s, 1H, OH), 7,99 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Biph), 7,88 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, ArH), 7,78 (d, 2H, Biph), 7,70 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Biph), 7,54 (d, 2H, ArH), 7,05 (d, 2H, Biph), 4,02 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OAr), 3,40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1,74 (m, 2H, Alkyl), 1,45 (m, 4H, Alkyl), 1,36 (m, 2H, Alkyl), 1,32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

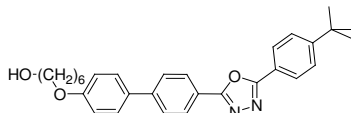
### 6.3.9 *6-(4'-(5-(4-tert-Butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)biphenyl-4-yloxy)hexylacetat 34*



1,60 g **33** ( $3,27 \cdot 10^{-3}$  mol), 12,7 ml Essigsäureanhydrid (0,13 mol) und 3 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. werden für 2 h bei 100 °C gerührt, anschließend vorsichtig in Eiswasser gegeben und mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Die organische Phase wird separiert, mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer konzentriert. Säulenchromatographie mit Hexan/EAc 1:1 macht 0,43 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle, zugänglich. C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MW 512,64 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 25 %; EA ber. C 74,97, H 7,08, N 5,46, best. C 74,85, H 7,06, N 5,42; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 8,18 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Biph), 8,08 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, ArH), 7,72 (d, 2H, Biph), 7,60 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, Biph), 7,56 (d, 2H, ArH), 7,01 (d, 2H, Biph), 4,09 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OCO), 4,02 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OAr), 2,06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,84 (m, 2H, Alkyl), 1,68 (m, 2H, Alkyl), 1,54 (m, 2H, Alkyl), 1,47 (m, 2H, Alkyl), 1,37 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 171,24 (1C, C=O), 164,56 (1C, C=N), 164,36 (1C, C=N), 159,32 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 155,28 (1C, ArC<sub>q</sub>), 143,96 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 132,08 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 128,20 (2C, Biph, CH), 127,32 (2C, Biph, CH), 127,06 (2C, ArCH), 126,75 (2C, Biph, CH), 126,04 (2C, ArCH), 122,06 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 121,13 (1C, ArC<sub>q</sub>), 114,93 (2C, Biph, CH), 67,88 (1C, CH<sub>2</sub>OAr),

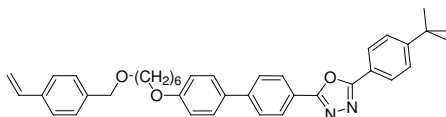
64,45 (1C, CH<sub>2</sub>OCO), 35,08 (1C, C<sub>q</sub>), 31,11 (3C, CH<sub>3</sub>), 29,12 (1C, CH<sub>2</sub>), 28,53 (1C, CH<sub>2</sub>), 25,74 (1C, CH<sub>2</sub>), 25,72 (1C, CH<sub>2</sub>), 21,01 (1C, CH<sub>3</sub>).

### 6.3.10 6-(4'-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)biphenyl-4-oxy)hexan-1-ol **35**



0,50 g **34** ( $1,06 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 8 ml THF und 5 ml 1 N NaOH (aq.) gelöst, für 4 h unter Rückfluss gerührt, das Reaktionsgemisch anschließend mit Toluol verdünnt, mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, wodurch 0,29 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle, erhalten werden. C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MW 470,60 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 63 %; EA ber. C 76,57, H 7,28, N 5,95, best. C 76,72, H 7,22, N 5,98; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 8,18 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Biph), 8,08 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, ArH), 7,72 (d, 2H, Biph), 7,59 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Biph), 7,55 (d, 2H, ArH), 7,00 (d, 2H, Biph), 4,03 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OAr), 3,68 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1,84 (m, 2H, Alkyl), 1,63 (m, 2H, Alkyl), 1,53 (m, 2H, Alkyl), 1,47 (m, 2H, Alkyl), 1,38 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 164,59 (1C, C=N), 164,37 (1C, C=N), 159,36 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 155,29 (1C, ArC<sub>q</sub>), 143,98 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 132,06 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 128,20 (2C, Biph, CH), 127,33 (2C, Biph, CH), 127,08 (2C, ArCH), 126,75 (2C, Biph, CH), 126,05 (2C, ArCH), 122,06 (1C, Biph, C<sub>q</sub>), 121,13 (1C, ArC<sub>q</sub>), 114,94 (2C, Biph, CH), 67,95 (1C, CH<sub>2</sub>OAr), 62,89 (1C, CH<sub>2</sub>OH), 35,09 (1C, C<sub>q</sub>), 32,67 (1C, CH<sub>2</sub>), 31,12 (3C, CH<sub>3</sub>), 29,21 (1C, CH<sub>2</sub>), 25,88 (1C, CH<sub>2</sub>), 25,53 (1C, CH<sub>2</sub>).

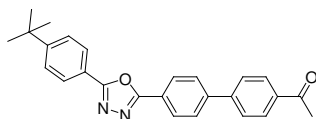
### 6.3.11 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-(4'-(6-(4-vinylbenzyloxy)hexyloxy)biphenyl)-1,3,4-oxadiazol **ME1**



1,10 g **35** ( $2,34 \cdot 10^{-3}$  mol) und 54 mg elementares Na ( $2,34 \cdot 10^{-3}$  mol) werden vorgelegt und die Apparatur von Sauerstoff befreit, 3 ml trockenes THF zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei 60 °C gerührt. Eine Lösung aus 1,16 g 1-Chlormethyl-4-vinylbenzol ( $7,60 \cdot 10^{-3}$  mol, techn., zuvor über KG 60 gereinigt) in 3 ml THF wird zugetropft und das Gemisch für 2 h bei 60 °C gerührt, anschließend in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, die organische Phase mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und Trockenmittel sowie Lösemittel entfernt. Rekristallisation aus EtOH ergibt 0,34 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle.

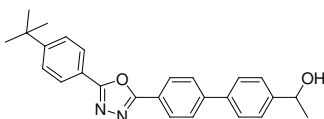
$C_{39}H_{42}N_2O_3$  (MW 586,76 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 25 %; EA ber. C 79,83, H 7,21, N 4,77, best. C 79,69, H 7,20, N 4,71; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 8,18 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Biph), 8,09 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, ArH), 7,72 (d, 2H, Biph), 7,59 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Biph), 7,57 (d, 2H, ArH), 7,39 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, ArH), 7,30 (d, 2H, ArH), 7,00 (d, 2H, Biph), 6,71 (dd, *J* = 11,0 Hz, 17,6 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,74 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,23 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 4,50 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>O), 4,02 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OAr), 3,49 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1,83 (m, 2H, Alkyl), 1,67 (m, 2H, Alkyl), 1,49 (m, 4H, Alkyl), 1,38 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

### 6.3.12 2-[4-(4'-Acetylbiphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)]-1,3,4-oxadiazol **36**



11,5 g *tert*-BuPBD **12** ( $3,24 \cdot 10^{-2}$  mol) werden in 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, 5,8 ml frisch destilliertes Acetylchlorid ( $8,20 \cdot 10^{-2}$  mol) sowie 32,0 g AlCl<sub>3</sub> (0,24 mol) zugegeben und die Mischung für 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT ist das Reaktionsgemisch vorsichtig unter Rühren in ein Gemisch aus 300 ml Eiswasser und 50 ml konzentrierte HCl zu geben. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel eingengt. Durch Umkristallisation aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> werden 10,0 g **36**, als leicht gelbe Kristalle, erhalten. C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MW 396,48 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 78 %; EA ber. C 78,76, H 6,10, N 7,07, best. C 77,29, H 6,39, N 6,54; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3059, 3040 (w, C-H arom.), 1732 (m), 1605 (m), 1582, 1565, 1546, 1512 (w), 1487, 1471 (m), 1419, 1397, 1358 (m), 1331, 1311, 1294 (w), 1266 (s), 1233, 1216 (m), 1198, 1181, (m), 1120, 1074, 1048, 1017, 1004 (m), 961 (w), 840 (m), 821 (s), 781 (w), 754, 742, 725, 713 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 8,25 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Biph), 8,09 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, ArH), 8,08 (d, 2H, Biph), 7,80 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Biph), 7,76 (d, 2H, ArH), 7,57 (d, 2H, Biph), 2,67 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 1,38 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

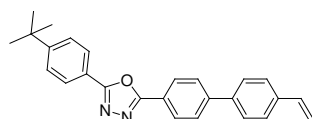
### 6.3.13 2-[4-(4'-(1-Hydroxyethyl)bipheyl)]-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol **37**



4,52 g **36** ( $1,14 \cdot 10^{-2}$  mol) und 1,02 g NaBH<sub>4</sub> ( $2,70 \cdot 10^{-2}$  mol) werden in 100 ml EtOH gelöst und bei RT für 5 h gerührt. Um überschüssiges NaBH<sub>4</sub> zu neutralisieren wird so lange 2 N HCl zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann. Die Lösung wird

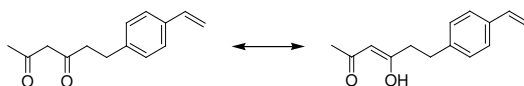
anschließend mit  $\text{CHCl}_3$  verdünnt und dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel abgezogen. 4,40 g des sauberen Produktes sind in Form leicht gelber Kristalle zugänglich.  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$  (MW 398,50  $\text{g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 97 %; EA ber. C 78,36, H 6,58, N 7,03, O 8,03, best. C 78,51, H 6,65, N 7,06, O 8,03;  $T_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 73 - 76; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3411 (breit, O-H), 3059, 3032 (w, C-H arom.), 1731 (w), 1612 (m), 1586, 1578, 1569 (w), 1549 (w), 1488 (s), 1460, 1416, 1399, 1362 (m), 1310 (w), 1289, 1269 (m), 1213, 1197, 1180, (w), 1119, 1082, 1063, 1015, 1008 (m), 963, 906, 861 (w), 839, 824 (s), 771 (w), 756, 735 (m), 713 (s);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 8,19 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Biph), 8,08 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, ArH), 7,74 (d, 2H, Biph), 7,64 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H, Biph), 7,56 (d, 2H, ArH), 7,50 (d, 2H, Biph), 4,98 (q,  $J = 6,5$  Hz, 1H,  $\text{CHOH}$ ), 1,55 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,38 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 6.3.14 2-[4-(4'-Vinylbiphenyl)]-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol **ME2**



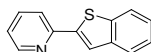
4,38 g **37** ( $1,10 \cdot 10^{-2}$  mol) und 0,22 g p-Toluolsulfonsäure Monohydrat ( $1,15 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in 150 ml Toluol gelöst, die Reaktionsmischung für 5 h in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluss gekocht und das Azeotrop Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  kontinuierlich abgezogen. Die Lösung wird konzentriert und säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Hexan/EAc im Verhältnis 4:1 macht 2,18 g des sauberen Produktes in Form von weißen schuppigen Kristallen zugänglich.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  (MW 380,48  $\text{g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 52 %; EA ber. C 82,07, H 6,36, N 7,36, O 4,21, best. C 82,32, H 6,38, N 7,34, O 4,40;  $T_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 77 - 80; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3083 (w, C-H vinyl), 3071, 3048, 3037, 3003, (w, C-H arom.), 2954, 2902 (w, C-H aliph.), 2866 (w), 1622, 1609 (m), 1584 (m), 1561, 1545 (w), 1484 (s), 1457, 1429, 1415, 1402, 1361 (m), 1316 (w), 1269 (m), 1203 (w), 1117, 1096, 1073, 1016, 994, 961 (m), 889 (s), 862, 837 (m), 823 (s), 759, 747 (m), 734, 708 (s),  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ) 8,20 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Biph), 8,07 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, ArH), 7,80 (d, 2H, Biph), 7,66 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, Biph), 7,59 (d, 2H, ArH), 7,54 (d, 2H, Biph), 6,78 (dd,  $J = 10,7$  Hz, 17,6 Hz, 1H,  $\text{CHCH}_2$ ), 5,84 (d, 1H,  $\text{CHCH}_2$ ), 5,31 (d, 1H,  $\text{CHCH}_2$ ), 1,37 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.15 6-(4-Vinylphenyl)-hexan-2,4-dion **38**



1,97 g NaH ( $8,21 \cdot 10^{-2}$  mol) werden vorgelegt und die Apparatur von Sauerstoff befreit, 100 ml trockenes THF und 1,6 ml HMPT ( $9,17 \cdot 10^{-3}$  mol) über ein Septum zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Nach der Zugabe von 4,00 g Acetylacetonat ( $4,00 \cdot 10^{-2}$  mol) wird für 20 min bei 0 °C gerührt, 28 ml *n*-BuLi (1,6 M in Hexan,  $4,48 \cdot 10^{-2}$  mol) langsam zugetropft und die Mischung für weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Es erfolgt die Zugabe von 6,41 g 1-Chlor-methyl-4-vinylbenzol ( $4,20 \cdot 10^{-3}$  mol, techn., zuvor gereinigt über KG 60) und die Lösung wird für weitere 20 min bei RT gerührt. Anschließend ist 2 N HCl so lange zu zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Mischung wird in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mehrmals mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel eingeengt. Säulenchromatographische Trennung mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 ergibt 6,80 g des sauberen Produktes in Form eines farblosen Öles. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (MW 216,28 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 79 %; EA ber. C 77,75, H 7,46, best. C 78,04, H 7,63; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) *keto* (15%) 7,32 (d, *J* = 8,1, 2H, ArH), 7,14 (d, 2H, ArH), 6,68 (dd, *J* = 10,7 Hz, 17,6 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,71 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,20 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 3,54 (s, 2H, COCH<sub>2</sub>CO), 2,89 (t, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2,82 (t, 2H, COCH<sub>2</sub>), 2,19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), *enol* (85%) 7,33 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, ArH), 7,15 (d, 2H, ArH), 6,68 (dd, *J* = 10,7 Hz, 17,6 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,71 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5,47 (s, 1H, COHCHCO), 5,20 (d, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 2,92 (t, 2H, CH<sub>2</sub>Ar), 2,58 (t, 2H, COCH<sub>2</sub>), 2,03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

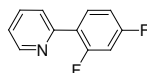
### 6.3.16 2-(Benzo[*b*]thiophen-2-yl)pyridin **39**



1,00 g 2-Brompyridin ( $5,60 \cdot 10^{-3}$  mol) und 1,50 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ( $1,30 \cdot 10^{-5}$  mol) werden vorgelegt, die Apparatur von Sauerstoff befreit, 30 ml trockenes THF, 0,98 g Thianaphthen-2-boronsäure ( $6,18 \cdot 10^{-3}$  mol) und 20 ml 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq.) über ein Septum nacheinander zu dosiert und das Reaktionsgemisch bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung in 200 ml H<sub>2</sub>O gegeben, der Niederschlag abgesaugt und in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Die organische Phase wird 2-mal mit H<sub>2</sub>O extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten CHCl<sub>3</sub> ergibt 0,92 g des sauberen Produktes, als farblose Kristalle. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NS (MW 211,28 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 78 %; EA ber. C 73,90, H 4,29, N 6,63, S 15,18, best. C 74,06, H 4,83, N 6,40, S 14,46; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ)

8,64 (m, 1H, Pyridyl), 7,88 (m, 1H, Benzthienyl), 7,84 (s, 1H, Benzthienyl), 7,81 (m, 2H, Pyridyl), 7,73 (m, 1H, Benzthienyl), 7,36 (m, 2H, Benzthienyl), 7,21 (m, 1H, Pyridyl).

### 6.3.17 2-(2,4-Difluorophenyl)pyridin **40**

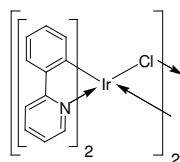


Durch die Verwendung der Versuchsvorschrift von **39**, mit 1,00 g 2-Brompyridin ( $6.34 \cdot 10^{-3}$  mol) und 1,10 g 2,4-Difluorphenylboronsäure ( $6.97 \cdot 10^{-3}$  mol) sind 2,93 g des sauberen Produktes in Form farbloser Kristalle zugänglich.  $C_{13}H_9NS$  (MW 211,28  $g \cdot mol^{-1}$ ); Ausbeute 80 %; EA ber. C 69,11, H 3,69, N 7,33, best. C 69,00, H 3,66, N 7,31;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) 8,71 (m, 1H, Pyridyl), 8,00 (m, 1H, Ar), 7,74 (m, 2H, Pyridyl), 7,24 (m, 1H, Pyridyl), 7,00 (m, 1H, Ar), 6,91 (m, 1H, Ar).

### 6.3.18 *Synthesemethode I:*

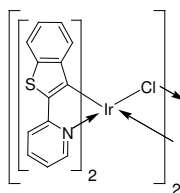
$[Ir(\mu-Cl)(coe)_2]_2$  ( $0,55 \cdot 10^{-3}$  mol) und der entsprechende Ligand L ( $2,20 \cdot 10^{-3}$  mol) werden unter  $N_2$  Atmosphäre in 30 ml trockenem Toluol gelöst und für 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Niederschlag abgesaugt, zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### 6.3.19 **41**



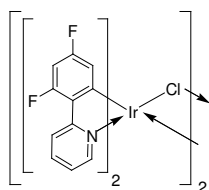
Der dichlorverbrückte Bis-Iridium-Komplex **41** wird mit 2-Phenylpyridin (ppy) als Ligand L nach *Synthesemethode I* hergestellt.  $C_{44}H_{32}Ir_2N_4Cl_2$  (MW 1072,11  $g \cdot mol^{-1}$ ); Ausbeute 92 %; EA ber. C 49,29, H 3,01, N 5,23, best. C 49,31, H 3,05, N 5,19.

### 6.3.20 **42**



Der dichlorverbrückte Bis-Iridium-Komplex **42** wird mit **39** als Ligand L nach *Synthesemethode I* hergestellt.  $C_{52}H_{36}Ir_2N_4S_4Cl_2$  (MW 1300,47  $g \cdot mol^{-1}$ ); Ausbeute 84 %; EA ber. C 48,03, H 2,79, N 4,31, best. C 48,08, H 2,73, N 4,29.

### 6.3.21 43

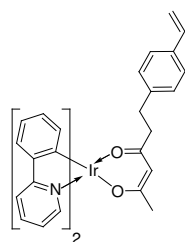


Der dichlorverbrückte Bis-Iridium-Komplex **43** wird mit **40** als Ligand L nach *Synthesemethode I* hergestellt.  $C_{44}H_{28}F_8Ir_2N_4Cl_2$  (MW 1220,07 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 74 %; EA ber. C 43,32, H 2,31, N 4,59, best. C 43,35, H 2,30, N 4,54.

### 6.3.22 *Synthesemethode II*

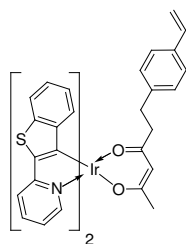
$[Ir(\mu-Cl)(L)_2]_2$  ( $0,47 \cdot 10^{-3}$  mol) und 208 mg AgOTf ( $0,94 \cdot 10^{-3}$  mol) werden unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 40 ml Aceton suspendiert, für 1 h unter Rückfluss gerührt und nach dem Abkühlen auf RT das ausgefallene AgCl abfiltriert. Der Sättigungsligand **38** ( $1,00 \cdot 10^{-3}$  mol) und 0,5 ml NEt<sub>3</sub> werden zudosiert und die Mischung über Nacht bei RT gerührt, anschließend das Lösemittel eingengt und der Rückstand durch säulenchromatographische Trennung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgereinigt. Das Lösemittel wird soweit eingengt, dass ca. 3 ml der Lösung verbleiben, die anschließend durch die Zugabe von 20 ml Hexan ausgefällt wird. Filtration, zweimaliges Waschen mit je 10 ml Hexan und Trocknen im Vakuum ergibt das saubere Produkt.

### 6.3.23 TEG 44



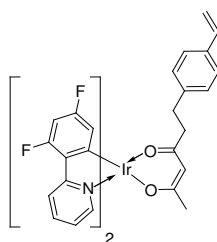
Der polymerisierbare grün phosphoreszente Emitter **TEG** wird nach *Synthesemethode II* aus **41** hergestellt.  $C_{36}H_{30}IrN_2O_2$  (MW 714,87 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 78 %; EA ber. C 60,49, H 4,23, N 3,92, best. C 60,25, H 4,31, N 3,89; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 8,47 (d, J = 1 Hz, 6 Hz, 1H), 8,21 (d, J = 1 Hz, 6 Hz, 1H), 7,80 (t, J = 6 Hz, 2H), 7,66 (m, 2H), 7,53 (t, J = 8 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 8 Hz, 2H), 7,09 (m, 1H), 6,94 (m, 1H), 6,89 (d, J = 8 Hz, 2H), 6,80 (m, 2H), 6,69 (m, 3H), 6,28 (dd, J = 8 Hz, 12 Hz, 2H), 5,67, (dd, J = 1 Hz, 18 Hz, 1H), 5,19 (d, J = 10 Hz, 1H), 5,17 (s, 1 Hz).

### 6.3.24 TER 45



Der polymerisierbare rot phosphoreszente Emitter **TER** wird nach *Synthesemethode II* aus **42** hergestellt.  $C_{40}H_{30}IrN_2O_2$  (MW 827,03 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 58 %; EA ber. C 58,09, H 3,66, N 3,39, best. C 57,98, H 3,55, N 3,28; <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, δ) 8,50 (m, 1H), 8,16 (m, 1H), 7,98 (m, 2H), 7,72 (m, 4H), 7,24 (m, 1H), 7,08 (m, 5H), 6,83 (m, 4H), 6,68 (dd, J = 10 Hz, 18 Hz, 1H), 6,25 (m, 2H), 5,71 (dd, J = 1 Hz, 18 Hz, 1H), 5,36 (s, 1H), 5,17 (dd, J = 1 Hz, 11 Hz, 1H), 2,58 (m, 2H), 2,38 (m, 2H), 1,70 (s, 3H).

### 6.3.25 TEB 46



Der polymerisierbare grün phosphoreszente Emitter **TEB** wurde nach *Synthesemethode II* aus **43** hergestellt.  $C_{36}H_{26}IrF_4N_2O_2$  (MW 786,83 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 68 %; EA ber. C 54,95, H 3,33, N 3,56, best. C 54,79, H 3,37, N 3,60; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, δ) 8,50 (m, 1H), 8,23 (m, 3H), 8,01 (m, 2H), 7,42 (m, 1H), 7,22 (d, J = 8 Hz, 3H), 6,88 (d, J = 8 Hz, 2H), 6,68 (dd, J = 6,7 Hz, 18 Hz, 1H), 6,46 (m, 2H), 5,72 (dd, J = 1 Hz, 18 Hz, 1H), 5,65 (dd, J = 4 Hz, 8 Hz, 2H), 5,32 (s, 1H), 5,16 (dd, J = 1 Hz, 11 Hz, 1H), 2,62 (m, 2H), 2,45 (m, 1H), 2,32 (m, 1H), 1,69 (s, 3H).

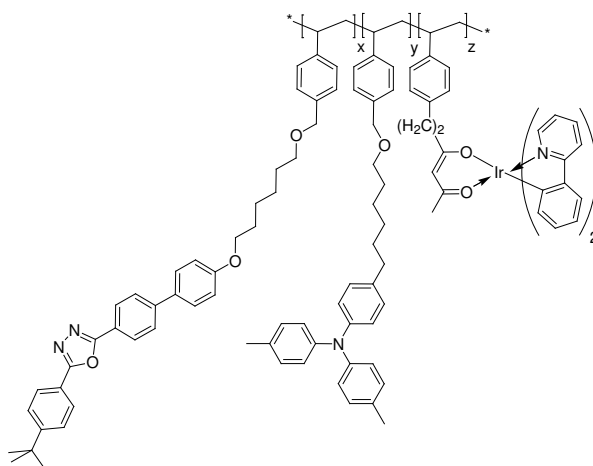
### 6.3.26 *Synthesemethode III*

Die Monomerenkonzentration ist zu 100 g l<sup>-1</sup> in frisch destilliertem und sauerstofffreiem THF gewählt. Initiator für die freien radikalischen Polymerisationen ist *N,N*-Azobisisobutyronitril (AIBN) in einer Konzentration von 2 mol-%. Monomere und Initiator werden in ein 5 ml Schlenkrohr eingewogen und in eine Glove-Box überführt, in der das Lösemittel zugegeben wird. Das verschlossene Schlenkrohr wird in ein vorgeheiztes Ölbad (50 °C) gebracht in dem die Lösung für 72 h rührt. Nach Abkühlen auf RT wird die Lösung durch Ausfällen in ca. 100



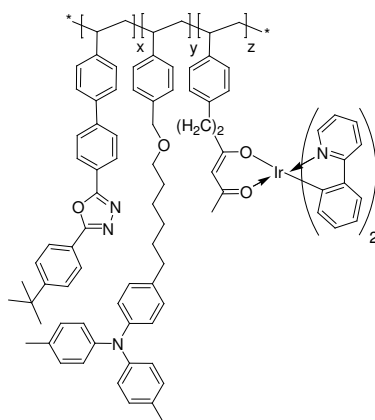
ml MeOH/Et<sub>2</sub>O 2:1 demonomerisiert. Das ausgefallene Polymer wird erneut abgesaugt, nochmals in ca. 5 ml THF gelöst, erneut in ca. 100 ml MeOH/Et<sub>2</sub>O 2:1 gefällt, der Feststoff wird abgesaugt, in ca. 20 ml THF gelöst, über einen PTFE-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,2 μm filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer eingengt, so dass ca. 5 ml Lösung verbleiben. Erneutes Ausfällen dieser Lösung in ca. 100 ml MeOH/Et<sub>2</sub>O 2:1 und Filtration über einen PTFE-Filter mit einer Porengröße von 0,45 μm ergibt nach einer Trockenzeit von 30 h im Vakuum bei 80 °C das gewünschte Polymer.

### 6.3.27 Poly([C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>x</sub>-stat-[C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>NO]<sub>y</sub>-stat-[C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>z</sub>) **P1/1/TEG**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 66 %; EA ber. C 81,53, H 7,31, N 4,27, best. C 79,04, H 7,08, N 4,18; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  22,9,  $M_w$  40,9, PDI 1,79;  $T_g$  (°C) 78; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $x = 0,63$ ,  $y = 0,37$ ; Ir (ICP-OES) 1,69 % (berechnet 2,01 %); CV (eV) HOMO -5,4, LUMO -2,3.

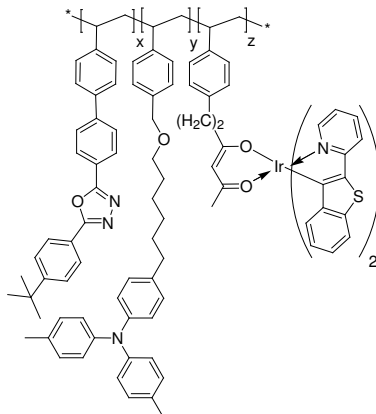
### 6.3.28 Poly([C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>-stat-[C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>NO]<sub>y</sub>-stat-[C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>IrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>z</sub>) **P2/1/TEG**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 69 %; EA ber. C 82,03, H 6,77, N 5,50, best. C 80,59, H 6,68, N 5,68; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  27,2,  $M_w$  57,6, PDI 2,12;

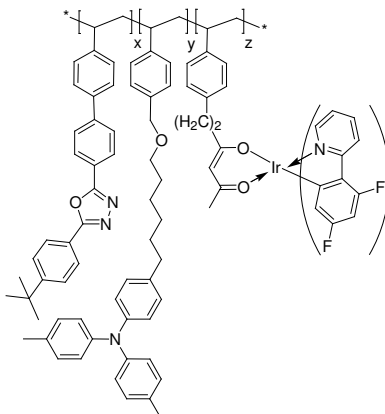
$T_g$  (°C) 140;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,73$ ,  $y = 0,23$ ; Ir (ICP-OES) 1,76 % (berechnet 1,80 %); CV (eV) HOMO -5,4, LUMO -2,2.

6.3.29 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x\text{-stat-}[\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{NO}]_y\text{-stat-}[\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{IrN}_2\text{O}_2]_z$ ) **P2/1/TER**



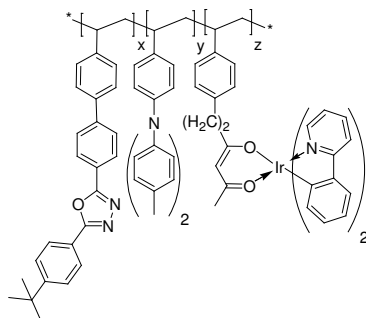
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 67 %; EA ber. C 81,68, H 6,73, N 5,44, S 0,58, best. C 80,63, H 6,78, N 5,51, S 0,34; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  29,6,  $M_w$  60,7, PDI 2,05;  $T_g$  (°C) 137;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,68$ ,  $y = 0,28$ ; Ir (ICP-OES) 1,60 % (berechnet 1,73 %); CV (eV) HOMO -5,4, LUMO -2,4.

6.3.30 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x\text{-stat-}[\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{NO}]_y\text{-stat-}[\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{IrF}_4\text{N}_2\text{O}_2]_z$ ) **P2/1/TEB**



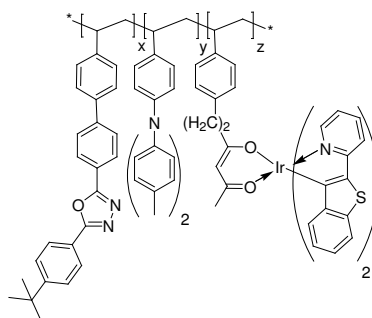
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 74 %; EA ber. C 81,44, H 6,70, N 5,45, best. C 80,32, H 6,73, N 5,44; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  26,8,  $M_w$  55,5, PDI 2,07;  $T_g$  (°C) 125;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,67$ ,  $y = 0,29$ ; Ir (ICP-OES) 1,63 % (berechnet 1,82 %); CV (eV) HOMO -5,3, LUMO -2,4.

6.3.31  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x-stat-[C_{22}H_{21}N]_y-stat-[C_{36}H_{30}IrN_2O_2]_z)$  **P2/2/TEG**



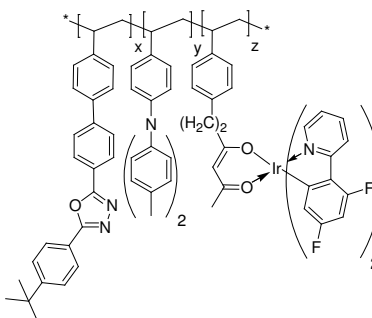
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 78 %; EA ber. C 82,11, H 6,35, N 6,41, best. C 81,42, H 6,32, N 6,50; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  22,3,  $M_w$  61,3, PDI 2,75;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 194;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,72$ ,  $y = 0,28$ ; Ir (ICP-OES) 1,22 % (berechnet 1,99 %); CV (eV) HOMO -5,4, LUMO -2,3.

6.3.32  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x-stat-[C_{22}H_{21}N]_y-stat-[C_{40}H_{30}IrN_2O_2]_z)$  **P2/2/TER**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 73 %; EA ber. C 81,94, H 6,32, N 6,37, S 0,57, best. C 81,58, H 6,18, N 6,48, S 0,48; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  33,9,  $M_w$  74,7, PDI 2,20;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 196;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,67$ ,  $y = 0,33$ ; Ir (ICP-OES) 1,20 % (berechnet 1,72 %).

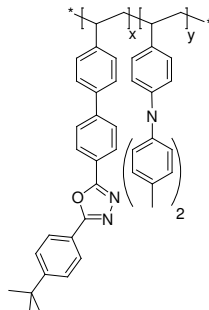
6.3.33  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x-stat-[C_{22}H_{21}N]_y-stat-[C_{36}H_{26}IrF_4N_2O_2]_z)$  **P2/2/TEB**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 71 %; EA ber. C 81,75, H 6,28, N 6,39, best. C 81,79, H 6,20, N 6,49; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  28,2,  $M_w$  67,8, PDI 2,41;

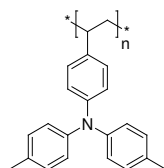
$T_g$  (°C) 197;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,67$ ,  $y = 0,33$ ; Ir (ICP-OES) 1,24 % (berechnet 1,78 %).

### 6.3.34 $\text{Poly}([C_{26}H_{24}N_2O]_x\text{-stat-}[C_{22}H_{21}N]_y)$ **P2/2**



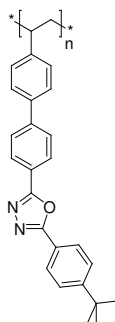
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 81 %; EA ber. C 83,58, H 6,53, N 6,71, best. C 82,95, H 6,73, N 6,77; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  19,0,  $M_w$  52,1, PDI 2,74;  $T_g$  (°C) 191;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $x = 0,71$ ,  $y = 0,29$ ;  $T_g$  (°C) 191; CV (eV)  $\text{HOMO} - 5,4$ ,  $\text{LUMO} - 2,2$ .

### 6.3.35 $\text{Poly}([C_{22}H_{21}N]_n)$ **PL2**



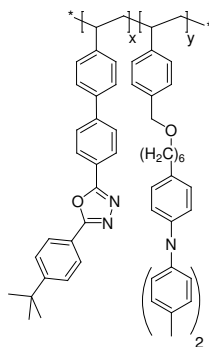
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 50 %; EA ber. C 88,25, H 7,07, N 4,68, best. C 87,78, H 7,36, N 4,77; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  12,5,  $M_w$  23,1, PDI 1,85; DP 42;  $T_g$  (°C) 141; CV (eV)  $\text{HOMO} - 5,4$ .

### 6.3.36 $\text{Poly}([C_{26}H_{24}N_2O]_n)$ **PE2**



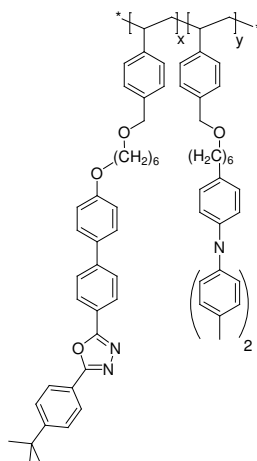
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 84 %; EA ber. C 82,07, H 6,36, N 7,36, best. C 81,54, H 6,66, N 7,39; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  29,4,  $M_w$  80,4, PDI 2,74; DP 77;  $T_g$  (°C) 210; CV (eV)  $\text{LUMO} - 2,3$ .

6.3.37  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x-stat-[C_{35}H_{39}NO]_y)$  **P2/1**



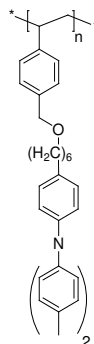
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 67 %; EA ber. C 83,12, H 6,82, N 6,11, best. C 81,92, H 7,06, N 6,66; GPC ( $10^3$  g mol<sup>-1</sup>)  $M_n$  38,3,  $M_w$  91,7, PDI 2,39;  $T_g$  (°C) 134;  $^1H$  NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) x = 0,87, y = 0,13;  $^{13}C$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) x = 0,86, y = 0,14; CV (eV) HOMO -5,4, LUMO -2,5.

6.3.38  $Poly([C_{39}H_{42}N_2O_3]_x-stat-[C_{35}H_{39}NO]_y)$  **P1/1**



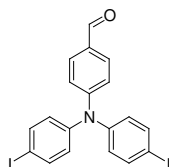
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 25 %; EA ber. C 81,14, H 7,39, N 4,36, best. C 80,37, H 7,50, N 4,36; GPC ( $10^3$  g mol<sup>-1</sup>)  $M_n$  7,6,  $M_w$  18,6, PDI 2,45;  $T_g$  (°C) 67;  $^1H$  NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) x = 0,75, y = 0,25; CV (eV) HOMO -5,4.

6.3.39  $Poly([C_{35}H_{39}NO]_n)$  **PL1**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesemethode III*. Ausbeute 68 %; EA ber. C 85,84, H 8,03, N 2,86, best. C 85,21, H 8,42, N 2,89; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  39,2,  $M_w$  79,5, PDI 2,02; DP 80;  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) 40; CV ( $\text{eV}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) HOMO -5,5.

#### 6.3.40 4-[*N,N*-Di(4-iodophenyl)amino]benzaldehyd **49**

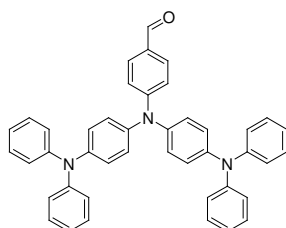


5,84 g 4-(*N,N*-Diphenylamino)-benzaldehyd ( $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) und 4,75 g KI ( $2,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) werden in einer Mischung aus 90 ml Eisessig und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, 4,57 g  $\text{KIO}_3$  ( $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) zugegeben und für 3 h bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlung der Lösung auf RT erfolgt das Ausfällen eines gelben Feststoffes durch Addition von 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Niederschlag wird abgesaugt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und abschließend im Vakuum für 20 h bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet, was zu 10,7 g des sauberen Produktes in Form blass gelber Kristalle führt.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{I}_2\text{NO}$  (MW  $525,12 \text{ g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 96 %; EA ber. C 43,46, H 2,50, N 2,67, O 3,05, best. C 43,34, H 2,49, N 2,70, O 3,17;  $T_m$  ( $^\circ\text{C}$ ) 143 - 144; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3058, 3036, 3006 (w, C-H arom.), 2794, 2715 (w, C-H aldehyd.), 2685 (w), 1685 (m, C=O), 1676 (m), 1600, 1568, 1500, 1481, 1462 (s), 1444, 1428, 1410, 1388 (m), 1314, 1306, 1262, 1214 (s), 1175 (m), 1160 (s), 1124, 1108, 1083, 1062, 998, 959, 915 (m), 811 (s), 748, 720, 707, 698, 664, 649, 629, 622 (m);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 9,84 (s, 1H, CHO), 7,71 (d,  $J = 8,8$ , 2H), 7,28 (d,  $J = 8,8$ , 4H), 7,06 (d,  $J = 8,8$ , 2H), 6,89 (d,  $J = 8,8$ , 4H).

#### 6.3.41 *Synthesemethode IV*: 4-[*N,N*-Bis[4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl]amino]benzaldehyd **50a**

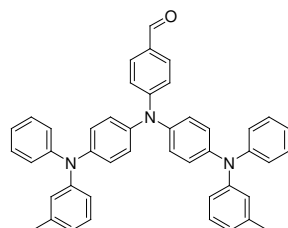
Der Einfachheit halber beziehen sich die konsekutive Reaktionen zur Darstellung der Substanzen **50a-f** auf die hier beschriebene Synthesemethode. Dafür wird jeweils ein Äquivalentfaktor in der Form „eq x,xx“ für das Edukt **49** angegeben, mit dem sich die Massen aller weiteren Reaktionspartner berechnen lassen.



5,00 g **49** ( $9,52 \cdot 10^{-3}$  mol), 9,67 g *N,N*-Diphenylamin als Amin ( $5,71 \cdot 10^{-2}$  mol), 10,53 g  $K_2CO_3$  ( $7,62 \cdot 10^{-2}$  mol), 3,67 g aktivierte Kupfer-Bronze ( $5,71 \cdot 10^{-2}$  mol, vgl. <sup>[148]</sup>) und 0,50 g 18-Krone-6 ( $1,90 \cdot 10^{-3}$  mol) werden in einen Reaktionskolben mit Septum vorgelegt, von Sauerstoff befreit, 50 ml trockenes 1,2-Dichlorbenzol injiziert und die Reaktionsmischung für 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT erfolgen die Separation der gelösten Reaktionsbestandteile und das Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer.

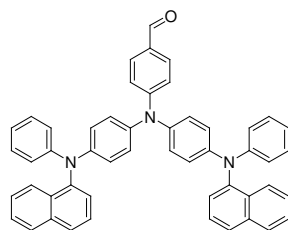
Säulenchromatographische Trennung des Rohproduktes mit dem Eluenten Toluol führt zu 4,40 g des sauberen Produktes in Form eines gelben glasartigen Feststoffes.  $C_{43}H_{33}N_3O$  (MW 607,74 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 76 %; EA ber. C 84,98, H 5,47, N 6,91, O 2,63, best. C 84,42, H 5,47, N 6,69, O 2,98; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3059, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2806, 2729, 2715 (w, C-H aldehyd.), 1688 (m, C=O), 1587, 1500, 1485 (s), 1434 (m), 1392 (w), 1308, 1261, 1219 (s), 1189 (m), 1156 (s), 1108, 1074, 1028, 1011, 1001 (m), 960, 921, 915, 894 (w), 821 (m), 751 (s), 731 (m), 695 (s), 649, 613 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 9,79 (s, 1H, CHO), 7,68 (d, *J* = 8,6, 2H), 7,27 (m, 10H), 7,13 (m, 8H), 7,04 (m, 8H), 7,02 (m, 4H).

#### 6.3.42 4-(*N,N*-Bis[4-[*N,N*-phenyl(*m*-tolyl)amino]phenyl]amino)benzaldehyd **50b**



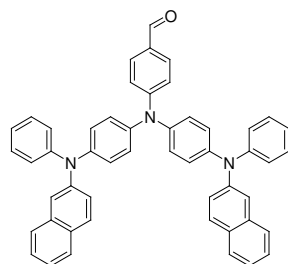
Durch Verwendung der *Synthesemethode IV* (eq 1,00) mit 3-Methyl-*N*-phenylanilin als Amin und den angegebenen weiteren Reagenzien sind 2,74 g des sauberen Produktes in Form eines blass gelben glasartigen Feststoffes zugänglich.  $C_{45}H_{37}N_3O$  (MW 635,79 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 45 %; EA ber. C 85,01, H 5,87, N 6,61, O 2,52, best. C 84,24, H 5,99, N 6,31, O 3,12; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3059, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2920, 2853 (w), 2808, 2729 (w, C-H aldehyd.), 1688 (m, C=O), 1587, 1500, 1485 (s), 1434 (m), 1392 (w), 1308, 1263, 1219 (s), 1191 (m), 1159 (s), 1108, 1074, 1028, 1012, 1001 (m), 960, 915, 894 (w), 825, 810, 778 (m), 753 (s), 730 (m), 695 (s), 667, 649, 638, 619 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 9,78 (s, 1H, CHO), 7,67 (d, *J* = 8,6, 2H), 7,25 (m, 4H), 7,16 (t, *J* = 7,8, 2H), 7,11 (d, *J* = 8,6, 4H), 7,04 (m, 12H), 6,92 (m, 4H), 6,68 (d, *J* = 8,6, 2H), 2,28 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 190,05 (1C, CHO), 153,32 (1C, ArC<sub>q</sub>), 147,36 (2C, ArC<sub>q</sub>), 147,16 (2C, ArC<sub>q</sub>), 144,91 (2C, ArC<sub>q</sub>), 139,55 (2C, ArC<sub>q</sub>), 138,98 (2C, ArC<sub>q</sub>), 131,11 (2C, ArCH), 129,02 (4C, ArCH), 128,89 (2C, ArCH), 128,01 (1C, ArC<sub>q</sub>), 126,92 (4C, ArCH), 125,00 (2C, ArCH), 124,05 (4C, ArCH), 123,99 (4C, ArCH), 123,85 (2C, ArCH), 122,62 (2C, ArCH), 121,56 (2C, ArCH), 117,70 (2C, ArCH).

6.3.43 4-(*N,N*-Bis[4-[*N,N*-phenyl(1-naphthyl)amino]phenyl]amino)benzaldehyd **50c**



Durch Verwendung der *Synthesemethode IV* (eq 0,28) mit 1-Naphthylamin als Amin und den angegebenen weiteren Reagenzien sind 1,11 g des sauberen Produktes in Form eines blass gelben glasartigen Feststoffes zugänglich.  $C_{51}H_{37}N_3O$  (MW 707,86  $g\ mol^{-1}$ ); Ausbeute 59 %; EA ber. C 86,53, H 5,27, N 5,94, O 2,26, best. C 85,56, H 5,90, N 5,21, O 2,43; IR (ATR,  $cm^{-1}$ ) 3059, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2960, 2952, 2909, 2866, 2853 (w), 2814, 2729 (w, C-H aldehyd.), 1686 (m, C=O), 1590 (s), 1572 (m), 1499, 1490 (s), 1463, 1435 (m), 1392 (w), 1304, 1285, 1263, 1250, 1219 (s), 1191 (m), 1159 (s), 1112, 1087, 1076, 1028, 1014 (m), 960, 954, 915, 894, 861 (w), 825, 799, 790, 773 (m), 750 (s), 722 (m), 693 (s), 677, 660, 649, 638, 624, 615 (m);  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) 9,75 (s, 1H, CHO), 7,95 (d,  $J = 8,6$ , 2H), 7,89 (m,  $J = 8,3$ , 2H), 7,78 (d,  $J = 8,3$ , 2H), 7,63 (m,  $J = 8,8$ , 2H), 7,48 (m, 4H), 7,37 (m, 4H), 7,20 (m, 4H), 7,05 (m, 4H), 6,98 (m, 8H), 6,94 (m, 4H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) 190,28 (1C, CHO), 153,64 (1C,  $ArC_q$ ), 148,03 (2C,  $ArC_q$ ), 145,74 (2C,  $ArC_q$ ), 143,17 (2C,  $ArC_q$ ), 139,18 (2C,  $ArC_q$ ), 135,29 (2C,  $ArC_q$ ), 131,34 (2C,  $ArC_q$ ), 131,21 (2C,  $ArCH$ ), 129,16 (4C,  $ArCH$ ), 128,46 (2C,  $ArCH$ ), 128,06 (1C,  $ArC_q$ ), 127,31 (2C,  $ArCH$ ), 127,23 (4C,  $ArCH$ ), 126,70 (2C,  $ArCH$ ), 126,47 (2C,  $ArCH$ ), 126,36 (2C,  $ArCH$ ), 126,21 (2C,  $ArCH$ ), 124,10 (2C,  $ArCH$ ), 122,44 (4C,  $ArCH$ ), 121,88 (2C,  $ArCH$ ), 121,81 (4C,  $ArCH$ ), 117,62 (2C,  $ArCH$ ).

6.3.44 4-(*N,N*-Bis[4-[*N,N*-phenyl(2-naphthyl)amino]phenyl]amino)benzaldehyd **50d**

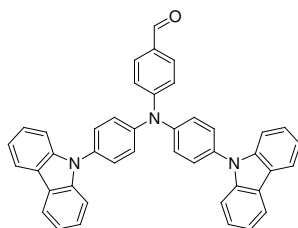


Durch Verwendung der *Synthesemethode IV* (eq 1,00) mit 2-Naphthylamin als Amin und den angegebenen weiteren Reagenzien sind 2,75 g des sauberen Produktes in Form eines blass gelben glasartigen Feststoffes zugänglich.  $C_{51}H_{37}N_3O$  (MW 707,86  $g\ mol^{-1}$ ); Ausbeute 41 %; EA ber. C 86,53, H 5,27, N 5,94, O 2,26, best. C 85,23, H 5,27, N 5,88, O 3,00; IR (ATR,  $cm^{-1}$ ) 3059, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2806, 2797, 2723 (w, C-H aldehyd.), 2686, 1736 (w), 1690 (m, C=O), 1629 (m), 1590, 1497, 1490 (s), 1466 (m), 1439, 1427, 1392, 1360 (w), 1301,



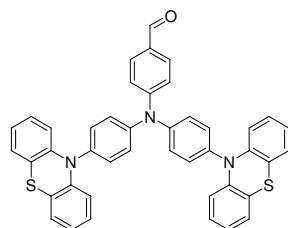
1291, 1262, 1233, 1211 (s), 1195, 1176 (m), 1155 (s), 1124, 1112 (m), 1078, 1046 (w), 1028, 1018 (m), 1009, 997, 972, 960, 946, 918, 887, 854 (w), 829, 817 (m), 809 (s), 775, 763 (w), 746 (s), 722, 718 (m), 697 (s), 686, 670, 661 (m), 639, 632 (w), 617 (m);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 9,80 (s, 1H, CHO), 7,75 (t,  $J = 9,1$ , 4H), 7,69 (d,  $J = 8,8$ , 2H), 7,62 (d,  $J = 7,8$ , 2H), 7,47 (s, 2H), 7,38 (m, 4H), 7,31 (m, 6H), 7,18 (d,  $J = 7,8$ , 4H), 7,10 (m, 8H), 7,06 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 190,30 (1C, CHO), 153,45 (1C,  $\text{ArC}_q$ ), 147,48 (2C,  $\text{ArC}_q$ ), 145,10 (2C,  $\text{ArC}_q$ ), 144,94 (2C,  $\text{ArC}_q$ ), 140,25 (2C,  $\text{ArC}_q$ ), 143,36 (2C,  $\text{ArC}_q$ ), 131,39 (2C,  $\text{ArC}_q$ ), 130,15 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 129,40 (4C,  $\text{ArCH}$ ), 129,04 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 128,46 (1C,  $\text{ArC}_q$ ), 127,58 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 127,21 (4C,  $\text{ArCH}$ ), 126,93 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 126,35 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 124,66 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 124,64 (4C,  $\text{ArCH}$ ), 124,57 (4C,  $\text{ArCH}$ ), 124,46 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 123,27 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 120,64 (2C,  $\text{ArCH}$ ), 118,22 (2C,  $\text{ArCH}$ ).

#### 6.3.45 *N,N*-Bis[4-(carbazolyl)phenyl]benzaldehyd **50e**



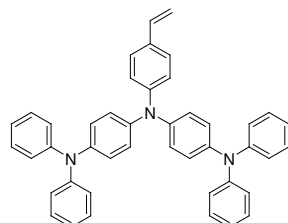
Durch Verwendung der *Synthesemethode IV* (eq 2,40) mit der doppelt molaren Menge an Carbazol als Amin und den angegebenen weiteren Reagenzien sind 8,16 g des sauberen Produktes in Form eines blass gelben glasartigen Feststoffes zugänglich.  $\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$  (MW 603,71  $\text{g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 59 %; EA ber. C 85,55, H 4,84, N 6,96, O 2,65, best. C 84,76, H 4,71, N 7,07, O 2,87; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3045, 3021, 3008 (w, C-H arom.), 2712, 2688 (w, C-H aldehyd.), 1687 (m, C=O), 1611 (m), 1590 (s), 1573, 1562 (m), 1504 (s), 1478 (m), 1450 (s), 1436 (m), 1390, 1364, 1345 (w), 1323 (m), 1307 (s), 1291, 1282, 1271 (m), 1240 (w), 1228, 1220 (s), 1192, 1181, 1168, 1160, 1149 (m), 1121 (w), 1108 (m), 1030, 1015, 1004, 965, 944, 929, 923, 913, 845 (w), 832, 823 (m), 775, 765 (w), 753 (m), 743 (s), 726 (m), 718, 697 (s), 684 (m), 656 (w), 641 (m), 628 (w), 617, 610 (m);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 9,90 (s, 1H, CHO), 8,16 (d,  $J = 7,8$  Hz, 4H), 7,83 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 7,60 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H), 7,52 - 7,42 (m, 12H), 7,33 - 7,27 (m, 6H).

6.3.46 4-{Bis[4-(phenothiazinyl)phenyl]amino}benzaldehyd **50f**



Durch Verwendung der *Synthesemethode IV* (eq 0,80) mit Phenothiazin als Amin und den angegebenen weiteren Reagenzien 3,00 g des sauberen Produktes in Form eines blass gelben glasartigen Feststoffes zugänglich.  $C_{34}H_{29}N_3OS_2$  (MW 667,84 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 59 %; EA ber. C 77,33, H 4,38, N 6,29, S 9,60, best. C 78,30, H 4,64, N 5,69, S 8,51; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3061, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2828, 2729 (w, C-H aldehyd.), 2691, 1734 (w), 1688 (m, C=O), 1654 (m), 1636 (w), 1590, 1570, 1497, 1458, 1441 (s), 1394 (w), 1304, 1283, 1254, 1236, 1218 (s), 1186 (m), 1160 (s), 1126 (m), 1101, 1081 (w), 1043, 1014 (m), 965, 946, 924, 913 (w), 823 (m), 739 (s), 718, 695, 686, 650 (m), 632, 626 (w), 615 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ) 9,89 (s, 1H, CHO), 7,81 (d, *J* = 8,6, 2H), 7,38 (m, 8H), 7,24 (m, 2H), 7,08 (m, 4H), 6,96 (m, 4H), 6,88 (m, 4H), 6,42 (d, *J* = 8,3, 4H).

6.3.47 4-{*N,N*-Bis[4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl]amino}vinylphenyl **ML3a**

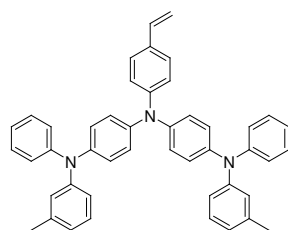


1,24 g MePPh<sub>3</sub>Br (3,46 10<sup>-3</sup> mol) werden in einem Reaktionskolben mit Septum vorgelegt, dieser von Sauerstoff befreit, 15 ml trockenes Toluol injiziert und die Lösung anschließend auf 0 °C gekühlt. 2,16 ml *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3,46 10<sup>-3</sup> mol) werden langsam zutropft und die Reaktionsmischung anschließend für 20 min bei 0 °C gerührt. 2,0 g **50a** (3,29 10<sup>-3</sup> mol), gelöst in 20 ml trockenem Toluol, sind langsam zutropfen und es ist für weitere 20 min bei 0 ° und anschließend über Nacht bei RT zu rühren. Nach Verdünnung der Reaktionsmischung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erfolgt eine Extraktion mit H<sub>2</sub>O. Die organische Phase wird separiert über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer konzentriert. Umkristallisation des Rohproduktes aus Toluol/EtOH 2:1 führt zu 0,64 g des sauberen Produktes in Form leicht beiger Kristalle.  $C_{44}H_{35}N_3$  (MW 605,77 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 32 %; EA ber. C 87,24, H 5,82, N 6,94, best. C 87,25, H 6,09, N 6,85; *T*<sub>m</sub> (°C) 197 - 199; TLC *R*<sub>f</sub> (Hexan/EAc 10:1) = 0,59, *R*<sub>f</sub> (THF/MeOH/H<sub>2</sub>O 8:8:1) = 0,61; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>)

3085 (w, C-H vinyl), 3061, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2979 (w, C-H vinyl), 1624 (w, C=C vinyl), 1587, 1570, 1502, 1485 (s), 1436, 1426, 1407 (w), 1308 (m), 1264 (s), 1205 (w), 1172 (m), 1152 (w), 1126, 1111, 1075, 1028 (m), 1011 (w), 986 (m), 960 (w), 897, 840, 820 (m), 786 (w), 751 (s), 721, 709 (m), 693 (s), 637 (w), 613 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, δ) 7,28 (d, *J* = 8,6, 2H), 7,20 (m, 8H), 7,05 (d, 8H), 6,99 (m, 8H), 6,94 (m, 6H), 6,63 (dd, *J* = 10,7, 17,6, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr), 5,60 (d, *J* = 17,6, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*), 5,06 (d, *J* = 10,7, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*).

#### 6.3.48 *Synthesemethode V*: 4-(*N,N*-Bis{4-[*N,N*-phenyl(*m*-tolyl)amino]phenyl}amino)vinylphenyl **ML3b**

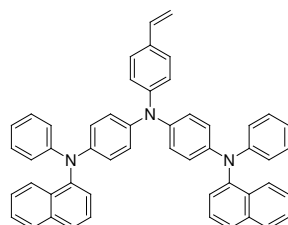
Der Einfachheit halber beziehen sich konsekutive Reaktionen zur Darstellung der Substanzen **ML3b-f** und **ML4** auf die hier beschriebene Synthesemethode. Dafür wird jeweils ein Äquivalentfaktor in der Form „eq x,xx“ für das jeweilige Edukt (**50a-f** und **51**) angegeben, mit dem sich die Massen aller weiteren Reaktionspartner berechnen lassen.



0,58 g KO<sup>t</sup>Bu (5,14 10<sup>-3</sup> mol) und 1,70 g MePPh<sub>3</sub>Br (4,77 10<sup>-3</sup> mol) werden in einem Reaktionskolben mit Septum vorgelegt, dieser von Sauerstoff befreit, 10 ml trockenes THF injiziert, die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt und anschließend für 20 min bei dieser Temperatur gerührt. 2,00 g **50b** (3,15 10<sup>-3</sup> mol), als Amin, werden in 10 ml trockenem THF gelöst, langsam zugetropft und die Mischung für 1h bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erfolgt eine Extraktion mit H<sub>2</sub>O. Die organische Phase wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH ergibt 1,42 g des sauberen Produktes, als beigen Feststoff. C<sub>46</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub> (MW 633,82 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 71 %; EA ber. C 87,17, H 6,20, N 6,63, best. C 86,79, H 6,34, N 6,40; T<sub>m</sub> (°C) 185 - 189; TLC R<sub>f</sub> (Hexan/EAc 10:1) = 0,58, R<sub>f</sub> (THF/MeOH/H<sub>2</sub>O 8:8:1) = 0,53; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3084 (w, C-H vinyl), 3061, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2976 (w, C-H vinyl), 1627 (w, C=C vinyl), 1593, 1583 (m), 1560, 1540 (w), 1497, 1487 (s), 1457, 1439 (m), 1409, 1380, 1332 (w), 1317, 1306, 1300 (m), 1264 (s), 1211, 1175, 1165, 1152, 1111 (m), 1092 (w), 1075, 1028 (m), 1011 (w), 988 (m), 960, 945, 919 (w), 897 (m), 870 (w), 835, 809, 777 (m), 758 (s), 726 (w), 693 (s), 639, 621

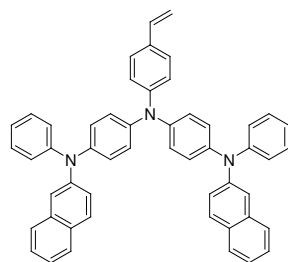
(m);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ ,  $\delta$ ) 7,28 (d,  $J = 8,6$ , 2H), 7,19 (m, 4H), 7,11 (t,  $J = 7,8$ , 2H), 7,01 (m, 12H), 6,93 (m, 6H), 6,84 (d,  $J = 7,8$ , 2H), 6,79 (d,  $J = 7,3$ , 2H), 6,63 (dd,  $J = 10,7$ , 17,6, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub>), 5,60 (d,  $J = 17,6$ , 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*), 5,06 (d,  $J = 10,7$ , 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) 148,90 (2C, ArC<sub>q</sub>), 148,68 (2C, ArC<sub>q</sub>), 148,48 (1C, ArC<sub>q</sub>), 144,04 (2C, ArC<sub>q</sub>), 143,30 (2C, ArC<sub>q</sub>), 139,66 (2C, ArC<sub>q</sub>), 137,23 (1C, vinyl CH), 132,26 (1C, ArC<sub>q</sub>), 129,80 (4C, ArCH), 129,72 (2C, ArCH), 127,74 (2C, ArCH), 125,98 (4C, ArCH), 125,86 (4C, ArCH), 125,42 (2C, ArCH), 124,34 (4C, ArCH), 124,24 (2C, ArCH), 123,22 (2C, ArCH), 122,96 (2C, ArCH), 122,06 (2C, ArCH), 111,60 (1C, vinyl CH<sub>2</sub>).

#### 6.3.49 4-(*N,N*-Bis[4-[*N,N*-phenyl(1-naphthyl)amino]phenyl]amino)vinylphenyl **ML3c**



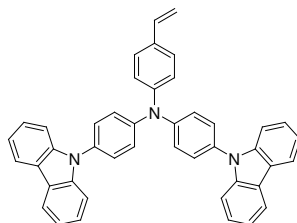
Durch die Verwendung der *Synthesemethode V* mit dem Benzaldehydderivat **50c** (eq 0,31) und abschließende Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH im Verhältnis 1:2 werden 0,54 g des sauberen Produktes, als beige Kristalle erhalten. C<sub>52</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub> (MW 705,89 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 77 %; EA ber. C 88,48, H 5,57, N 5,95, best. C 87,03, H 5,81, N 5,64; T<sub>m</sub> (°C) 220 - 223; TLC R<sub>f</sub> (Hexan/EAc 10:1) = 0,47, R<sub>f</sub> (THF/MeOH/H<sub>2</sub>O 8:8:1) = 0,51; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3086 (w, C-H vinyl), 3058, 3040, 3004 (w, C-H arom.), 2977 (w, C-H vinyl), 1627 (w, C=C vinyl), 1593, 1571 (m), 1560, 1540 (w), 1498, 1489 (s), 1457 (m), 1430 (w), 1391 (m), 1340, 1320, 1314 (w), 1302 (m), 1264 (s), 1207, 1197, 1179, 1170, 1115, 1032, 1014 (w), 993 (m), 955, 928, 918 (w), 904 (m), 876, 867, 858 (w), 834, 823, 797 (m), 786 (w), 774, 747, 739 (s), 709 (w), 691 (s), 666 (m), 643, 625 (w), 621 (m);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ ,  $\delta$ ) 7,95 (d,  $J = 8,3$ , 2H), 7,87 (d,  $J = 8,1$ , 2H), 7,76 (d,  $J = 8,3$ , 2H), 7,44 (t,  $J = 7,8$ , 2H), 7,41 (t,  $J = 7,8$ , 2H), 7,32 (m, 4H), 7,23 (d, 2H), 7,11 (m, 4H), 6,93 (m, 14H), 6,82 (t,  $J = 7,3$ , 2H), 6,60 (dd,  $J = 10,7$ , 17,6, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub>), 5,57 (d,  $J = 17,6$ , 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*), 5,03 (d,  $J = 10,7$ , 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) 149,52 (2C, ArC<sub>q</sub>), 148,59 (1C, ArC<sub>q</sub>), 144,74 (2C, ArC<sub>q</sub>), 144,43 (2C, ArC<sub>q</sub>), 142,75 (2C, ArC<sub>q</sub>), 137,25 (1C, vinyl CH), 136,39 (2C, ArC<sub>q</sub>), 132,16 (2C, ArC<sub>q</sub>), 131,92 (1C, ArC<sub>q</sub>), 129,66 (4C, ArCH), 129,10 (2C, ArCH), 127,74 (2C, ArCH), 127,65 (2C, ArCH), 127,06 (2C, ArCH), 127,00 (2C, ArCH), 126,89 (2C, ArCH), 126,75 (2C, ArCH), 126,10 (4C, ArCH), 124,90 (2C, ArCH), 124,15 (4C, ArCH), 122,72 (2C, ArCH), 121,79 (2C, ArCH), 121,66 (4C, ArCH), 111,34 (1C, vinyl CH<sub>2</sub>).

### 6.3.50 4-(*N,N*-Bis[4-[*N,N*-phenyl(2-naphthyl)amino]phenyl]amino)vinylphenyl **ML3d**



Durch die Verwendung der *Synthesemethode V* mit dem Benzaldehydderivat **50d** (eq 0,62) und abschließende Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH im Verhältnis 1:2 werden 1,12 g des sauberen Produktes, als beige Kristalle erhalten. C<sub>52</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub> (MW 705,89 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 86 %; EA ber. C 88,48, H 5,57, N 5,95, best. C 87,89, H 5,52, N 5,92; T<sub>m</sub> (°C) 268 - 270; TLC R<sub>f</sub> (Hexan/EAc 10:1) = 0,57, R<sub>f</sub> (THF/MeOH/H<sub>2</sub>O 8:8:1) = 0,59; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3085 (w, C-H vinyl), 3058, 3036, 3004 (w, C-H arom.), 2985 (w, C-H vinyl), 1627 (w, C=C vinyl), 1589, 1572 (m), 1560, 1540 (w), 1497, 1465 (s), 1443, 1426 (m), 1408, 1394, 1383, 1359 (w), 1302 (m), 1259 (s), 1234 (m), 1205, 1177, 1168, 1156, 1143, 1125, 1111, 1077, 1046, 1027, 1017, 997 (w), 983 (m), 972, 961, 944, 917 (w), 894 (m), 854 (w), 828, 818, 810 (m), 782, 764 (w), 743, 739 (s), 710 (w), 696 (s), 685, 660 (m), 635, 616, 606 (w); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, δ) 7,71 (m, 4H), 7,58 (d, *J* = 7,8, 2H), 7,42 (s, 2H), 7,28 (m, 12H), 7,11 (d, 4H), 7,04 (m, 10H), 6,98 (d, 2H), 6,64 (dd, *J* = 10,7, 17,6, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub>), 5,62 (d, *J* = 17,6, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*), 5,07 (d, *J* = 10,7, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 148,78 (2C, ArC<sub>q</sub>), 148,41 (1C, ArC<sub>q</sub>), 146,36 (2C, ArC<sub>q</sub>), 143,87 (2C, ArC<sub>q</sub>), 143,70 (2C, ArC<sub>q</sub>), 137,23 (1C, vinyl CH), 135,55 (2C, ArC<sub>q</sub>), 132,49 (1C, ArC<sub>q</sub>), 131,04 (2C, ArC<sub>q</sub>), 129,97 (4C, ArCH), 129,57 (2C, ArCH), 128,16 (2C, ArCH), 127,80 (2C, ArCH), 127,58 (2C, ArCH), 126,85 (2C, ArCH), 126,20 (4C, ArCH), 126,04 (4C, ArCH), 125,02 (2C, ArCH), 124,75 (6C, ArCH), 123,45 (4C, ArCH), 120,57 (2C, ArCH), 111,70 (1C, vinyl CH<sub>2</sub>).

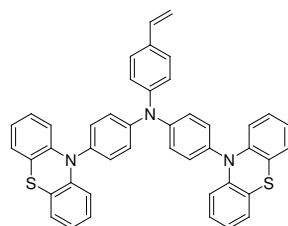
### 6.3.51 *N,N*-Bis[4-(carbazolyl)phenyl]-4-vinylanilin **ML3e**



Durch die Verwendung der *Synthesemethode V* mit dem Benzaldehydderivat **50e** (eq 2,47) und abschließende Umkristallisation aus Toluol/EtOH im Verhältnis 1:1 werden 2,80 g des sauberen Produktes, als beige Kristalle, erhalten. C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub> (MW 601,74 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 60 %; EA ber. C 87,82, H 5,19, N 6,98, best. C 87,61, H 5,29, N 6,95; T<sub>m</sub> (°C) 169 - 171;

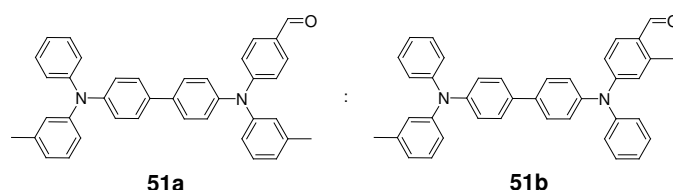
TLC  $R_f$  (Hexan/EAc 10:1) = 0,63,  $R_f$  (THF/MeOH/H<sub>2</sub>O 8:8:1) = 0,43; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3085 (w, C-H vinyl), 3062, 3044, 3006 (w, C-H arom.), 1625 (w, C=C vinyl), 1597 (m), 1581 (w), 1502, 1480, 1450 (s), 1425 (m), 1405, 1363, 1346, 1336 (w), 1319 (m), 1307, 1284 (s), 1267 (m), 1240 (w), 1227 (s), 1190, 1168, 1150 (w), 1119, 1111 (m), 1107, 1029, 1015, 1004, 993, 925 (w), 913, 903, 840, 832 (m), 788, 769 (w), 743, 721 (s), 715 (m), 695, 655, 646 (w), 626, 619, 611 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ) 8,25 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 4H), 7,60 (d,  $J$  = 8,7 Hz, 4H), 7,54 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H), 7,48 - 7,43 (m, 8H), 7,40 (d,  $J$  = 8,7 Hz, 4H), 7,32 - 7,23 (m, 6H), 6,75 (dd,  $J$  = 17,6, 11,0 Hz, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub>), 5,79 (d,  $J$  = 17,6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*), 5,24 (d,  $J$  = 11,0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 146,9 (1C, Cq), 146,6 (2C, Cq), 141,1 (4C, Cq), 136,2 (1C, -CH=CH<sub>2</sub>), 133,4 (1C, Cq), 132,5 (2C, Cq), 128,2 (4C, CH), 127,7 (2C, CH), 126,0 (4C, CH), 125,1 (4C, CH), 125,0 (2C, CH), 123,4 (4C, Cq), 120,5 (4C, CH), 120,0 (4C, CH), 113,2 (1C, -CH=CH<sub>2</sub>), 109,9 (4C, CH).

### 6.3.52 *N,N*-Bis[4-(phenothiazinyl)phenyl]-4-vinylanilin **ML3f**



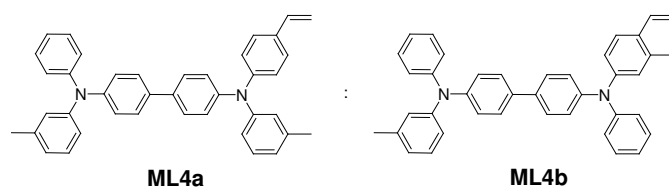
Durch die Verwendung der *Synthesemethode V* mit dem Benzaldehydderivat **50f** (eq 0,71) und abschließende Umkristallisation aus Toluol/EtOH im Verhältnis 1:1 werden 0,92 g des sauberen Produktes, als beige Kristalle, erhalten. C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (MW 665,87 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 62 %; EA ber. C 79,37, H 4,69, N 6,31, S 9,63, best. C 78,05, H 4,71, N 6,02, S 9,40; T<sub>m</sub> (°C) 145 - 148; TLC  $R_f$  (Hexan/EAc 10:1) = 0,61,  $R_f$  (THF/MeOH/H<sub>2</sub>O 8:8:1) = 0,57; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3085 (w, C-H vinyl), 3061, 3038, 3006 (w, C-H arom.), 2976 (w, C-H vinyl), 1735 (w), 1627 (w, C=C vinyl), 1599, 1570 (m), 1540 (w), 1497, 1458, 1441 (s), 1434 (m), 1404, 1394, 1373 (w), 1304, 1281 (s), 1268 (m), 1254, 1237 (s), 1205, 1188, 1166, 1127, 1106, 1082, 1064 (w), 1044 (m), 1013, 990, 960, 923 (w), 914, 832 (m), 789 (w), 733 (s), 718 (m), 698, 673, 657, 642 (w), 617 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, δ) 7,45 (d, 2H), 7,39 (d, 4H), 7,22 (d, 2H), 7,25 (d, 2H), 6,97 (d, 4H), 6,87 (t, 4H), 6,78 (t, 4H), 6,72 (dd,  $J$  = 10,7, 17,6, 1H, ArCH=CH<sub>2</sub>), 6,37 (d, 4H), 5,72 (d,  $J$  = 17,6, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*), 5,17 (d,  $J$  = 10,7, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*).

### 6.3.53 4-((4'-(phenyl(*m*-tolyl)amino)biphenyl-4-yl)(*m*-tolyl)amino)benzaldehyd **51a/b**



Die Reaktionsapparatur wird von Sauerstoff befreit. Es werden 20 ml DMF eingeführt und auf 0 °C gekühlt, anschließend 2,17 ml frisch destilliertes POCl<sub>3</sub> (2,38 · 10<sup>-2</sup> mol) zugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. 10,00 g TPD **10** (1,94 · 10<sup>-2</sup> mol), suspendiert in 20 ml DMF, werden injiziert und die Mischung bei 80 °C für 2 h gerührt, wobei ein Farbwechsel von schwach gelb zu braun beobachtet werden kann. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf RT wird diese langsam in 500 ml 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq.) gegeben, wodurch ein gelber Feststoff ausfällt und dieser abgesaugt, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit H<sub>2</sub>O gewaschen wird. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Toluol macht 4,85 g des sauberen Produktes, als grell gelber glasartiger Feststoff, zugänglich. C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O (MW 544,68 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 46 %; EA ber. C 86,00, H 5,92, N 5,14, best. C 85,57, H 6,13, N 5,05; TLC R<sub>f</sub> (Toluol) = 0,45; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3060, 3031, 3007 (w, C-H arom.), 2923, 2858 (w), 2839, 2730 (w, C-H aldehyd.), 1735, 1682 (m, C=O), 1653 (w), 1582 (s), 1557 (m), 1485 (s), 1457, 1318, 1297 (m), 1270, 1210 (s), 1178 (w), 1163 (m), 1122, 1101, 1076, 1064 (w), 1029 (m), 1003, 963, 863 (w), 822, 810 (m), 780, 766 (w), 755, 743 (m), 718 (w), 695 (s), 677, 643 (w), 624 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) **51a** (27%): 9,81 (s, 1H, CHO), 7,69 (d, 2H, J = 8,3), 7,53 (d, 2H, J = 8,3), 7,46 (d, 2H, J = 8,3), 7,26 (t, 2H, J = 7,6), 7,19 (m, 9H), 7,12 (d, 4H, J = 8,1), 7,03 (m, 1H), 6,96 (s, 1H), 6,93 (d, 1H, J = 8,1), 6,86 (d, 1H, J = 7,6), 2,32 (s, 3H), 2,28 (s, 3H), **51b** (73%): 10,06 (s, 1H, CHO), 7,62 (d, 1H, J = 8,5), 7,53 (d, 2H, J = 8,3), 7,46 (d, 2H, J = 8,3), 7,35 (t, 2H, J = 7,8), 7,26 (t, 2H, J = 7,6), 7,19 (m, 4H), 7,12 (d, 4H, J = 8,1), 7,03 (m, 3H), 6,96 (s, 1H), 6,93 (d, 1H, J = 8,1), 6,90 (d, 1H, J = 8,5), 6,86 (d, 1H, J = 7,6), 6,81 (s, 1H), 2,54 (s, 3H), 2,28 (s, 3H).

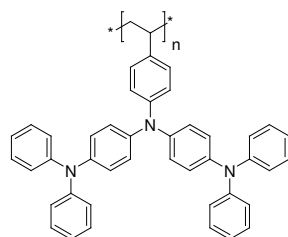
### 6.3.54 *N*-phenyl-*N,N'*-Di[*m*-tolyl-*N'*-(4-vinylphenyl)]biph.-4,4'-diamin **ML4**



Durch Verwendung der *Synthesemethode V* mit dem Benzaldehydderivat **51** (eq 2,69) und abschließende säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Toluol werden 3,80 g

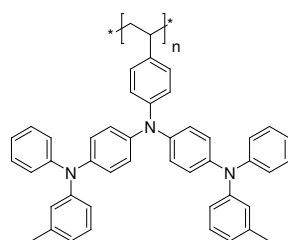
(83 %) des sauberen Produktes, als farblose Kristalle, erhalten.  $C_{40}H_{34}N_2$  (MW 542,71 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 83 %; EA ber. C 88,52, H 6,31, N 5,16, best. C 88,31, H 6,43, N 4,71;  $T_m$  (°C) 85 - 88; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3084 (w, C-H vinyl), 3061, 3031 (w, C-H arom.), 2960 (w, C-H vinyl), 2839, 2733 (w), 1685 (m), 1585 (s), 1560 (m), 1486 (s), 1458, 1316, 1294 (m), 1270 (s), 1214, 1176, 1165 (m), 1121, 1103, 1076 (w), 1029 (m), 1003, 987, 902, 869 (w), 825, 810 (m), 780 (w), 756, 743 (m), 721 (w), 695 (s), 670, 646, 636 (w), 624 (m); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) **ML4a** (25%): 7,44 (d, 4H,  $J = 8,3$ ), 7,30 (d, 1H,  $J = 8,3$ ), 7,25 (m, 4H), 7,16 (m, 2H), 7,11 (m, 8H), 7,02 (m, 2H), 6,92 (m, 4H), 6,65 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr,  $J = 10,7, 17,6$ ), 5,64 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*,  $J = 17,6$ ), 5,16 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*,  $J = 10,7$ ), 2,35 (s, 6H), **ML4b** (75%): 7,44 (d, 4H,  $J = 8,3$ ), 7,39 (d, 1H,  $J = 8,3$ ), 7,25 (m, 4H), 7,16 (m, 2H), 7,11 (m, 6H), 7,02 (m, 2H), 6,92 (m, 4H), 6,85 (m, 2H), 6,91 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr,  $J = 10,7, 17,6$ ), 5,58 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *trans*,  $J = 17,6$ ), 5,21 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=CHAr *cis*,  $J = 10,7$ ), 2,27 (s, 6H).

### 6.3.55 Poly([C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>]<sub>n</sub>) **PL3a**



Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 76 %; EA ber. C 87,24, H 5,82, N 6,94, best. C 86,63, H 5,85, N 7,08; GPC (10<sup>3</sup> g mol<sup>-1</sup>)  $M_n$  18,3,  $M_w$  33,4, PDI 1,82; DP 30;  $T_g$  (°C) 168; UV/vis  $\lambda_{max}$ , CHCl<sub>3</sub>, RT (nm) 308,  $\lambda_{max}$ , Film, RT (nm) 321; PL  $\lambda_{max}$ , Film, RT (nm) 506; Triplettenergie (eV) 2,59; HOMO (AC-2, eV) -5,1; HOMO (CV, eV) -5,0; Bandgap (opt, eV) 3,1; LUMO (eV) -1,9; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 3061, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2919 (w, C-H aliph.), 2848 (w), 1587 (s), 1500 (m), 1487 (s), 1459, 1450 (w), 1309 (m), 1260 (s), 1205 (w), 1175 (m), 1154, 1108, 1075, 1028, 1014, 998, 960, 912 (w), 894, 824 (m), 748 (s), 727, 709 (m), 692 (s), 640 (w), 613 (m).

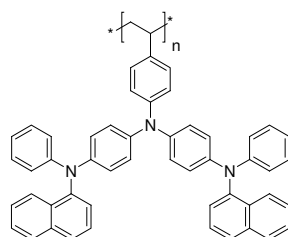
### 6.3.56 Poly([C<sub>46</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>]<sub>n</sub>) **PL3b**





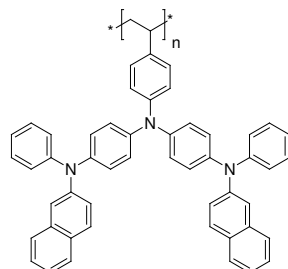
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 65 %; EA ber. C 87,17, H 6,20, N 6,63, best. C 86,78, H 6,17, N 6,67; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  15,6,  $M_w$  26,5, PDI 1,70; DP 25;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 141; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 316,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 321; PL  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 510; Triplettenergie (eV) 2,60; HOMO (AC-2, eV) -5,1; HOMO (CV, eV) -5,1; Bandgap (opt, eV) 3,2; LUMO (eV) -1,9; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3059, 3034, 3008 (w, C-H arom.), 2919 (C-H aliph.), 2860, 1594 (w), 1584 (m), 1500 (w), 1487 (s), 1457, 1439 (m), 1378 (w), 1308 (m), 1264 (s), 1211, 1168, 1154, 1108 (m), 1090 (w), 1076, 1030 (m), 1015 (w), 997 (m), 960, 942, 918 (w), 890 (m), 870 (w), 831, 808, 777 (m), 751 (s), 729 (w), 693 (s), 639, 621 (m).

### 6.3.57 *Poly*( $[\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{N}_3]_n$ ) **PL3c**



Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 68 %; EA ber. C 88,48, H 5,57, N 5,95, best. C 87,61, H 5,58, N 6,07; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  9,5,  $M_w$  21,7, PDI 2,28; DP 13;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 173; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 331,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 333; PL  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 502; Triplettenergie (eV) 2,60; HOMO (AC-2, eV) -5,1; HOMO (CV, eV) -5,1; Bandgap (opt, eV) 2,9; LUMO (eV) -2,2; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3058, 3036, 3007 (w, C-H arom.), 2925, 2917 (w, C-H aliph.), 2849 (w), 1593 (m), 1573 (w), 1499, 1491 (s), 1462 (m), 1438 (w), 1393 (m), 1344 (w), 1303 (m), 1265 (s), 1250 (m), 1205, 1197, 1179, 1155, 1110, 1088, 1075, 1049, 1029 (w), 1016 (m), 995 (m), 953, 918, 897, 860 (w), 828, 797 (m), 772, 749 (s), 735 (m), 693 (s), 671, 662, 626 (w), 615 (m).

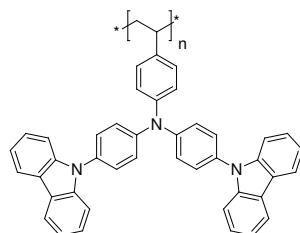
### 6.3.58 *Poly*( $[\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{N}_3]_n$ ) **PL3d**



Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 75 %; EA ber. C 88,48, H 5,57, N 5,95, best. C 87,51, H 5,53, N 5,97; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  10,5,  $M_w$  23,6, PDI 2,24; DP 15;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 158; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 326,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 330; PL  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 492; Triplett-

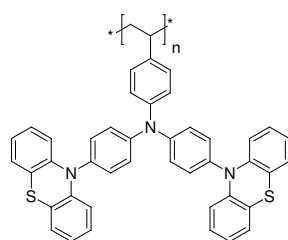
energie (eV) 2,30; HOMO (AC-2, eV) -5,0; HOMO (CV, eV) -5,1; Bandgap (opt, eV) 3,0; LUMO (eV) -2,0; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3062, 3042, 3014 (w, C-H arom.), 2918 (w, C-H aliph.), 1624 (w), 1598 (m), 1573 (w), 1502, 1479 (s), 1450, 1426 (m), 1404, 1362, 1346, 1336, 1319 (w), 1307, 1284, 1250 (m), 1227 (s), 1189, 1180, 1168, 1150, 1119, 1027, 1014 (w), 991 (m), 924, 913 (w), 903, 839, 831 (m), 788, 771 (w), 744, 720, 715 (s), 699, 654, 646 (w), 625, 617 (m).

### 6.3.59 Poly( $[C_{44}H_{31}N_3]_n$ ) **PL3e**



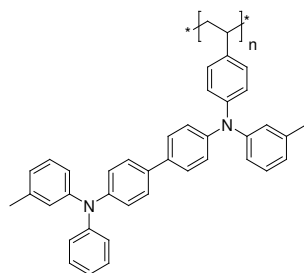
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 85 %; EA ber. C 87,82, H 5,19, N 6,98, best. C 87,07, H 5,22, N 7,15; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  41,2,  $M_w$  197,7, PDI 4,80; DP 68;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 246; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 324,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 325; PL  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 492; Triplettenergie (eV) 2,70; HOMO (AC-2, eV) -5,4; HOMO (CV, eV) -5,4; Bandgap (opt, eV) 3,3; LUMO (eV) -2,1; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3062, 3045, 3012 (w, C-H arom.), 2919 (w, C-H aliph.), 2849, 1626 (w), 1599 (m), 1582 (w), 1504, 1479, 1450 (s), 1425 (m), 1361, 1346 (w), 1335, 1310 (m), 1285 (s), 1268 (m), 1227 (s), 1181, 1168, 1147 (w), 1119 (m), 1104, 1027, 1016, 1002, 964, 924 (w), 911, 828 (m), 772 (w), 745, 721 (s), 678 (w), 623 (m).

### 6.3.60 Poly( $[C_{44}H_{31}N_3S_2]_n$ ) **PL3f**



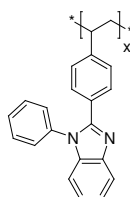
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 75 %; EA ber. C 79,37, H 4,69, N 6,31, S 9,63, best. C 78,36, H 4,48, N 6,12, S 9,51; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  9,8,  $M_w$  26,1, PDI 2,54; DP 15;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 220; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 312,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 315; PL  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 585; Triplettenergie (eV) 2,40; HOMO (AC-2, eV) -5,4; HOMO (CV, eV) -5,3; Bandgap (opt, eV) 3,2; LUMO (eV) -2,1; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3058, 3035, 3007 (w, C-H arom.), 2922, 2917 (w, C-H aliph.), 2850, 1600, 1572 (w), 1499, 1458 (s), 1443 (m), 1375 (w), 1304, 1284, 1254, 1236 (m), 1189, 1164 (w), 1127 (m), 1104, 1081 (w), 1044 (m), 1015, 962, 925, 912 (w), 826 (m), 789 (w), 739 (s), 719 (m), 695, 673, 657, 643 (w), 617 (m).

### 6.3.61 Poly( $[C_{40}H_{34}N_2]_n$ ) **PL4**



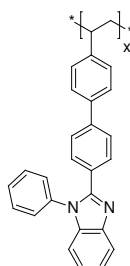
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 55 %; EA ber. C 88,52, H 6,31, N 5,16, best. C 87,83, H 6,39, N 5,32; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  12,9,  $M_w$  24,6, PDI 1,90; DP 24;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 171; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 354,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 356; HOMO (AC-2, eV) -5,4; HOMO (CV, eV) -5,3; Bandgap (opt, eV) 3,1; LUMO (eV) -2,2; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3059, 3029, 3007 (w, C-H arom.), 2920 (w, C-H aliph.), 2856 (w), 1593, 1585 (m), 1488 (s), 1453, 1443 (m), 1379 (w), 1314, 1270, 1214, 1178 (m), 1155, 1111, 1090, 1076, 1029, 1015, 1004, 960, 872, 853, 824, 808, 779, 765, 752, 745 (m), 722, 694 (s), 668 (w), 638, 623 (m).

### 6.3.62 Poly( $[C_{21}H_{16}N_2]_n$ ) **PE3**



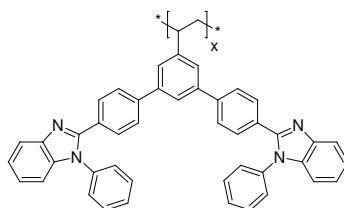
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 69 %; EA ber. C 85,11, H 5,44, N 9,45, best. C 84,36, H 5,36, N 9,61; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  21,6,  $M_w$  39,5, PDI 1,83; DP 73;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 183; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 287,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 300; PL  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 367,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 381.

### 6.3.63 Poly( $[C_{27}H_{20}N_2]_n$ ) **PE4**



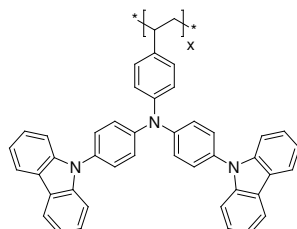
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 71 %; EA ber. C 87,07, H 5,41, N 7,52, best. C 85,88, H 5,39, N 7,47; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  17,8,  $M_w$  33,4, PDI 1,93; DP 48;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 209; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 311,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 315; PL  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 399,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 408.

### 6.3.64 Poly( $[C_{46}H_{32}N_4]_n$ ) **PE5**



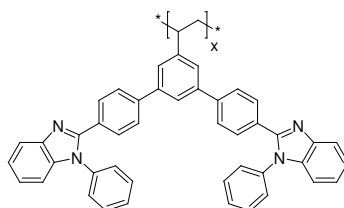
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 74 %; EA ber. C 86,22, H 5,03, N 8,74, best. C 85,46, H 4,98, N 8,76; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  51,1,  $M_w$  163,0, PDI 3,19; DP 80;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 226; CV (eV) HOMO -6,3, LUMO -2,0; UV/vis  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 311,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 319; PL  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT (nm) 413,  $\lambda_{\text{max}}$ , Film, RT (nm) 413.

### 6.3.65 Poly( $[C_{44}H_{31}N_3]_n$ ) **PL3e'**



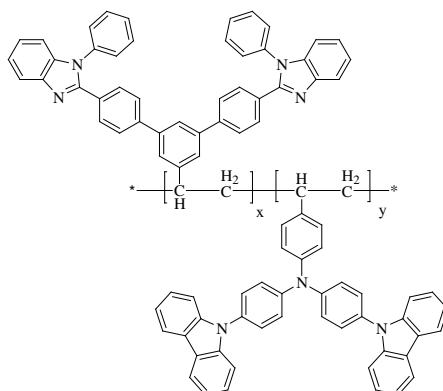
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 87 %; EA ber. C 87,45, H 5,90, N 6,65, best. C 87,63, H 5,07, N 7,07; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  19,8,  $M_w$  66,5, PDI 3,36; DP 33;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 244.

### 6.3.66 Poly( $[C_{46}H_{32}N_4]_n$ ) **PE5'**



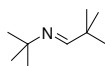
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 81 %; EA ber. C 86,22, H 5,03, N 8,74, best. C 85,42, H 4,96, N 8,72; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  56,2,  $M_w$  275,0, PDI 4,89; DP 88;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 224.

6.3.67 *Poly*([C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>]<sub>x</sub>-*stat*-[C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>]<sub>y</sub>) **P5/3e**



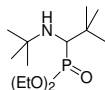
Polymerisation nach *Synthesemethode III*. Ausbeute 85 %; EA ber. C 86,55, H 5,29, N 8,16, best. C 86,55, H 5,06, N 8,14; GPC (10<sup>3</sup> g mol<sup>-1</sup>) M<sub>n</sub> 30,3, M<sub>w</sub> 128,9, PDI 4,25; T<sub>g</sub> (°C) 231. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) x = 0,62, y = 0,38.

6.3.68 *tert*-Butyl-(2,2-dimethyl-propyliden)-amin **56**



26,4 ml *tert*-Butylamin (0,25 mol) und 18,7 ml 2,2-Dimethyl-propionaldehyd (0,17 mol) werden über ein Septum in eine entgaste und getrocknete Apparatur mit Wasserabscheider gebracht, in 50 ml EAc gelöst und für 3 h bei 35 °C gerührt. Das Rohprodukt wird in Pentan aufgenommen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, über Celite filtriert, konzentriert und im Vakuum getrocknet. Auf Grund der Labilität des Produktes erfolgt die sofortige Umsetzung. C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N (MW 141,25 g mol<sup>-1</sup>); IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) 2967 (s), 2930, 2907, 2866 (m), 1743 (s), 1690 (w), 1666 (C=N, m), 1646, 1559, 1521 (w), 1477, 1457, 1395 (m), 1363 (s), 1302 (w), 1232 (s), 1118, 1097 (w), 1046 (s), 939, 925, 899 (m), 847, 789 (w); <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) 7,45 (s, 1H, N=CH), 1,14 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,03 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

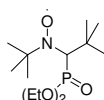
6.3.69 (1-*tert*-Butylamino-2,2-dimethyl-propyl)-Phosphorsäure-Diethylether **57**



Das Rohprodukt **56** wird mit 11 ml (0,085 mol) frisch destilliertem Diethylphosphit versetzt, für 4 h bei 85 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mehrmals mit ges. NaHCO<sub>3</sub> (aq.) und einmal mit H<sub>2</sub>O extrahiert, die organische Phase separiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Es werden 15,46 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten. C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>P (MW 279,36 g mol<sup>-1</sup>); Ausbeute 65 % (über beide Stufen); EA ber. C 55,89, H 10,82, N 5,01,

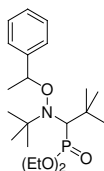
best. C 55,10, H 10,89, N 5,03; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2981, 2905, 2871 (s), 1740, 1481, 1444 (w), 1393, 1365, 1240, 1162, 1099 (m), 1047, 1026, 957 (s), 788 (m), 743 (w);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 4,10 (q,  $J = 7,2$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,74 (d,  $J = 17,8$ , 1H, P-CH), 1,32 (t,  $J = 7,2$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,10 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1,04 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.70 *N-tert-Butyl-N-(1-diethylphosphin-2,2-dimethylpropyl)nitroxid (SG1) 20*



15,0 g **57** (53,7 mmol) werden vorgelegt, die Apparatur von Sauerstoff befreit und 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (abs.) werden zugegeben. Es erfolgt die Zugabe von getrockneter MCPBA in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (abs.), wobei eine Verfärbung nach orange zu beobachten ist. Die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend solange  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird 2 Mal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  (aq.) und einmal mit  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Hexan/EAc 2:1 ergibt 5,0 g des sauberen Produktes in Form eines orangen Öles.  $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{P}$  (MW 294,35  $\text{g mol}^{-1}$ ); Ausbeute 32 %; EA ber. C 53,05, H 9,93, N 4,76, best. C 52,47, H 9,89, N 4,89; MS  $m/z = 295,5$  ( $\text{M}^+$ ); IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2980, 2934, 2954, 2874 (w, C-H aliph.), 1653, 1558, 1481, 1456 (w), 1395, 1362 (m), 1250 (s), 1200, 1163, 1097 (w), 1055, 1024 (s), 961, 889 (m), 801, 762 (w);  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 4,11 (q,  $J = 7,2$ , 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,74 (d,  $J = 22,0$ , 1H, P-CH), 1,33 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,18 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1,10 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.71 *{1-[tert-Butyl-(1-phenyl-ethoxy)-amino]-2,2-dimethyl-propyl}-Phosphorsäure-Diethylether (Phen-SG1) 23*



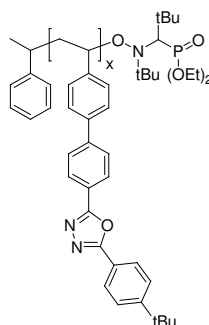
1,47 g SG1 **20** ( $5,00 \cdot 10^{-3}$  mol), 1,85 g 1-Phenylethylbromid ( $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol), 1,44 g CuBr ( $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol) und 3,13 g 2,2'-Bipyridyl ( $2,00 \cdot 10^{-2}$  mol) werden vorgelegt, die Apparatur von Sauerstoff befreit, 32 ml trockenes Benzol injiziert und die Mischung 2 Tage bei RT gerührt. Anschließend wird über Celite filtriert, mit EAc gewaschen, die organische Phase 2 mal mit 50 ml 5 %-iger  $\text{CuSO}_4$  (aq.) extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Säulenchromatographische Trennung mit dem Eluenten Hexan/EAc 5:1 liefert 1,03 g des sauberen Produktes in Form eines farblosen Öles.  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NO}_4\text{P}$  (MW 399,50  $\text{g mol}^{-1}$ );

Ausbeute 52 %; EA ber. C 63,13, H 9,59, N 3,51, O 16,02, best. C 62,54, H 9,65, N 3,53, O 15,39; MS  $m/z = 400,1$  ( $M^+$ ); TLC  $R_f$ (Hexan/EAc 2:1) = 0,44; IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3086, 3066, 3036 (w, C-H arom.), 2978 (m), 2938, 2907 (w, C-H aliph.), 2363, 2338, 2324, (m), 1481, 1471, 1456 (w) 1394, 1366, 1335 1285 (m), 1244 (s), 1203 (m), 1163, 1097 (w), 1061, 1032 (s), 953 (m), 893, 785, 756 (w), 698 (m);  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 7,46 (d,  $J = 7,3$ , 2H), 7,28 (t,  $J = 7,3$ , 2H), 7,22 (t,  $J = 7,3$ , 1H), 5,24 (q,  $J = 6,4$ , 1H, OCH), 3,96 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,86 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,41 (d,  $J = 26,0$ , 1H, P-CH), 3,38 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,25 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 1,56 (d,  $J = 6,4$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,24 (t,  $J = 7,1$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,21 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0,88 (t,  $J = 7,2$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.3.72 *Synthesemethode VI*

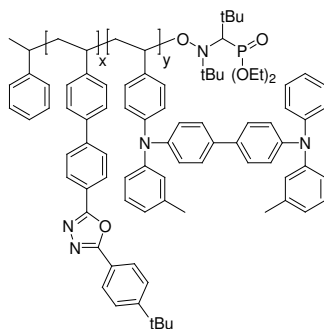
Alle Polymerisationen wurden über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus vorbereitet. Dazu werden die jeweiligen Initiatoren beziehungsweise Makroinitiatoren, 30 % freies Nitroxid SG1 **20** und das entsprechende Monomer in einer Konzentration von  $100 \text{ g l}^{-1}$  in Benzol in Ampullen vorgelegt. Durch dreimaliges Einfrieren in Trockeneis/Aceton, Evakuieren und anschließendes Auftauen auf RT werden die Proben von Sauerstoff befreit, die Ampullen anschließend verschlossen und für die angegebene Reaktionszeit in ein auf  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  vorgeheiztes Ölbad gebracht. Nach beendeter Reaktionszeit erfolgt die Demonomerisierung der Reaktionslösungen analog *Synthesemethode III*.

### 6.3.73 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x$ ) **P220**



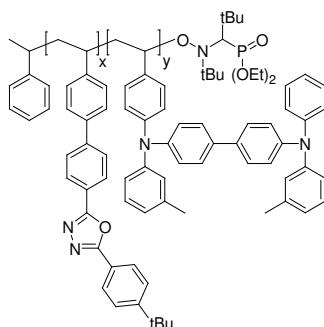
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Monomer **ME2** (380,5 mg,  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol); Initiator PhenSG1 **23** (20,0 mg,  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mol); Ausbeute 84 %; EA ber. C 81,44, H 6,54, N 7,20, O 4,81, best. C 80,67, H 6,52, N 7,16, O 4,69; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  6,8,  $M_w$  7,6, PDI 1,12; DP 18;  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) 194.

6.3.74  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x\text{-block-}[C_{40}H_{34}N_2]_y)$  **P220block45**



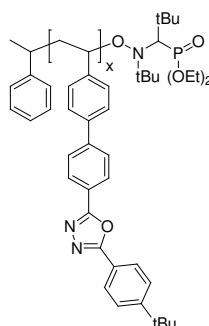
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Monomer **ML4** (100 mg), Initiator **P220** (150 mg); Ausbeute 75 %; EA ber. C 83,77, H 6,35, N 6,78, O 3,10, best. C 84,16, H 6,40, N 6,69, O 2,91; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  8,7,  $M_w$  10,4, PDI 1,20;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 172 + 195;  $^1\text{H NMR}$   $x = 0,80$ ,  $y = 0,20$ ; GPC  $x = 0,80$ ,  $y = 0,20$ .

6.3.75  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x\text{-block-}[C_{40}H_{34}N_2]_y)$  **P220block414**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Monomer **ML4** (160 mg); Initiator **P220** (120 mg); Ausbeute 82 %; EA ber. C 84,66, H 6,34, N 6,48, best. C 85,92, H 6,40, N 6,24; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  11,8,  $M_w$  15,8, PDI 1,33;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 171 + 189;  $^1\text{H NMR}$   $x = 0,68$ ,  $y = 0,32$ ; GPC  $x = 0,59$ ,  $y = 0,41$ .

6.3.76  $Poly([C_{26}H_{24}N_2O]_x)$  **P236**

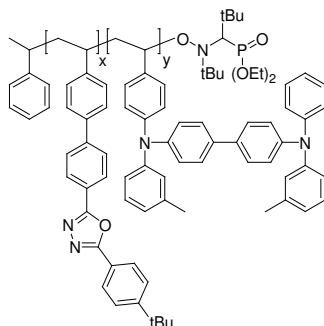


Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Monomer **ME2** (380,5 mg,  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol), Initiator PhenSG1 **23** (10,0 mg,  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol); Ausbeute 87 %; EA ber. C 81,76, H



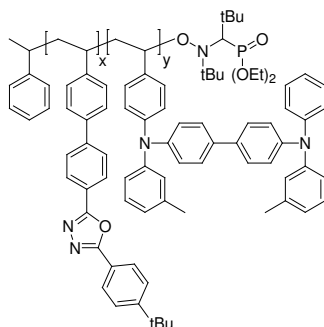
6,45, N 7,28, O 4,51, best. C 81,31, H 6,38, N 7,37, O 4,44; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  11,5,  $M_w$  13,6, PDI 1,18; DP 30;  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) 205.

6.3.77 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x$ -*block*- $[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2]_y$ ) **P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub>**



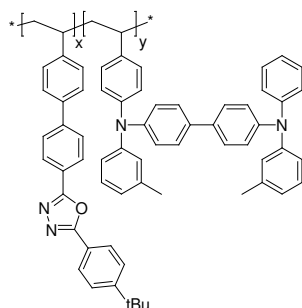
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Monomer **ML4** (100 mg), Initiator **P2<sub>36</sub>** (150 mg); Ausbeute 81 %; EA ber. C 83,77, H 6,35, N 6,78, O 3,10, best. C 83,75, H 6,51, N 6,39 O 2,95; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  14,9,  $M_w$  20,4, PDI 1,37;  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) 175 + 205;  $^1\text{H NMR}$   $x = 0,80$ ,  $y = 0,20$ ; GPC  $x = 0,75$ ,  $y = 0,25$ .

6.3.78 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x$ -*block*- $[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2]_y$ ) **P2<sub>36</sub>block4<sub>25</sub>**



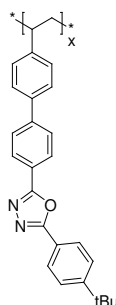
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Monomer **ML4** (160 mg), Initiator **P2<sub>36</sub>** (120 mg); Ausbeute 69 %; EA ber. C 84,30, H 6,34, N 6,60, O 2,75, best. C 84,56, H 6,23, N 6,27, O 2,33; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  17,0,  $M_w$  27,7, PDI 1,63;  $T_g$  ( $^\circ\text{C}$ ) 173 + 209;  $^1\text{H NMR}$   $x = 0,73$ ,  $y = 0,27$ ; GPC  $x = 0,59$ ,  $y = 0,41$ .

6.3.79 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x$ -*stat*- $[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2]_y$ ) **P2/4**



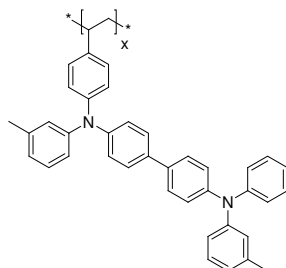
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift III*. Ausbeute 83 %; EA ber. C 83,77, H 6,35, N 6,78, best. C 83,92, H 6,27, N 6,34; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  94,6,  $M_w$  288,6, PDI 3,05;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 199;  $^1\text{H NMR}$   $x = 0,80$ ,  $y = 0,20$ .

#### 6.3.80 *Poly*( $[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}]_x$ ) **P2'**



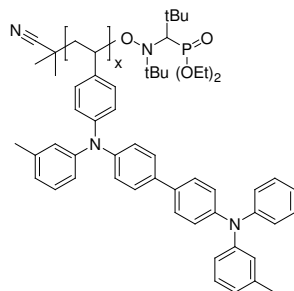
Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift III*. Ausbeute 82 %; EA ber. C 82,07, H 6,36, N 7,36, best. C 80,76, H 6,28, N 7,07; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  61,1,  $M_w$  113,0, PDI 1,85;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 220.

#### 6.3.81 *Poly*( $[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2]_n$ ) **P4'**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift III*. Ausbeute 69 %, EA ber. C 88,52, H 6,31, N 5,16, best. C 88,58, H 6,33, N 5,22; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  38,8,  $M_w$  73,1, PDI 1,88;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 174.

#### 6.3.82 *Poly*( $[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2]_n$ ) **PL4''**



Polymerisation unter Verwendung der *Synthesevorschrift VI*. Ausbeute 24 %; EA ber. C 85,72, H 6,59, N 5,40, best. C 87,83, H 6,37, N 5,37; GPC ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )  $M_n$  4,0,  $M_w$  7,5, PDI 1,89; DP 7;  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 161.



## 6.4 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> LH Baekeland 1909 US 933966.
- <sup>2</sup> D Adam *Nature* **2000** 407 662.
- <sup>3</sup> H Shirakawa, EJ Louis, AG MacDiarmid, CK Chiang, AJ Heeger *J Chem Soc Chem Commun* **1977** 578.
- <sup>4</sup> CK Chiang, JCR Fincher, W Park, AJ Heeger, H Shirakawa, EJ Louis, SC Gau, AG MacDiarmid *Phys Rev Lett* **1977** 39 1098.
- <sup>5</sup> CK Chiang, MA Druy, SC Gau, AJ Heeger, EJ Louis, AG MacDiarmid, YW Park, H Shirakawa *J Am Chem Soc* **1978** 100 1013.
- <sup>6</sup> JH Burroughes, DDC Bradley, AR Brown, RN Marks, K Mackay, RH Friend, PL Burns, AB Holmes *Nature* **1990** 347 539.
- <sup>7</sup> CW Tang, SA VanSlyke *Appl Phys Lett* **1987** 51 913.
- <sup>8</sup> MA Baldo, DF O'Brien, Y You, A Shoustikov, S Sibley, ME Thompson, SR Forrest *Nature* **1998** 395 151.
- <sup>9</sup> B Niesing *Fraunhofer Magazin* **2008** 4 8.
- <sup>10</sup> J Huang, X Wang, AJ deMello, JC deMello, DDC Bradley *J Mater Chem* **2007** 17 3551.
- <sup>11</sup> M-C Choi, Y Kim, C-S Ha *Prog Polym Sci* **2008** 33 581.
- <sup>12</sup> SH Park, S Cho, JK Lee, AJ Heeger *Org Electron* **2009** 10 426.
- <sup>13</sup> T Sekitani, T Someya *Adv Mater* **2010** 22 2228.
- <sup>14</sup> C-J Chiang, C Winscom, A Monkman *Org Electron* **2010** 11 1870.
- <sup>15</sup> D-Y Chung, J Huang, DDC Bradley, AJ Campbell *Org Electron* **2010** 11 1088.
- <sup>16</sup> TR Hebner, CC Wu, D Marcy, MH Lu, JC Sturm *Appl Phys Lett* **1998** 72 1998.
- <sup>17</sup> CW Joo, SO Jeon, KS Yook, JY Lee *Org Electron* **2009** 10 372.
- <sup>18</sup> M Tuomikoski, R Suhonen, M Välimäki, T Maaninen, A Maaninen, M Sauer, P Rogin, M Menning, S Heusing, J Puetz, MA Aegerter *Proc SPIE* **2006** 6192 619204.
- <sup>19</sup> M Singh, HM Haverinen, P Dhagat, GE Jabbour *Adv Mater* **2010** 22 673.
- <sup>20</sup> L Duan, L Hou, T-W Lee, J Qiao, D Zhang, G Dong, L Wanga, Y Qiu *J Mater Chem* **2010** 20 6392.
- <sup>21</sup> J-D You, S-R Tseng, H-F Meng, F-W Yen, I-F Lin, S-F Horng *Org Electron* **2009** 10 1610.
- <sup>22</sup> L He, J Liu, Z Wu, D Wang, S Liang, X Zhang, B Jiao, D Wang, X Hou *Thin Solid Films* **2010** 518 3886.
- <sup>23</sup> M Yan, LJ Rotheberg, F Papadimitrakopoulos, ME Galvin, TM Miller *Phys Rev Lett* **1994** 73 744.
- <sup>24</sup> ID Parker *J Appl Phys* **1994** 75 1656.
- <sup>25</sup> H Vestweber, J Oberski, A Greiner, W Heitz, RF Mahrt, H Bässler *Adv Mater Optic Electron* **1993** 2 197.
- <sup>26</sup> M Deußen, H Bässler *Chem Unserer Zeit* **1997** 31 76.
- <sup>27</sup> JS Kim, RH Friend, I Grizzi, JH Burroughes *Appl Phys Lett* **2005** 87 023506.
- <sup>28</sup> X Yang, F Jaiser, B Stiller, D Neher, F Galbrecht, U Scherf *Adv Funct Mater* **2006** 16 2156.
- <sup>29</sup> L Duan, BD Chin, NC Yang, M-H Kim, HD Kim, ST Lee, HK Chung *Synthetic Met* **2007** 157 343.
- <sup>30</sup> MJ Harding, D Poplavskyy, V-E Choong, AJ Campbell, F So *Org Electron* **2008** 9 183.
- <sup>31</sup> M Shakutsui, H Matsuura, K Fujita *Org Electron* **2009** 10 834.
- <sup>32</sup> JJ Park, TJ Park, WS Jeon, R Pode, J Jang, JH Kwon, E-S Yu, M-Y Chae *Org Electron* **2009** 10 189.
- <sup>33</sup> F So, D Kondakov *Adv Mater* **2010** 22 3762.
- <sup>34</sup> H Bässler *physica status solidi (b)* **1993** 175 15.
- <sup>35</sup> A Köhler, H Bässler *Materials Science and Engineering R* **2009** 66 71.

- 
- <sup>36</sup> A Rocket *The Materials Science of Semiconductors* Springer Science+Business Media, **2008** 35.
- <sup>37</sup> S Lamansky, P Djurovich, D Murphy, F Abdel-Razzaq, R Kwong, I Tsyba, M Bortz, B Mui, R Bau, ME Thompson *Inorg Chem* **2001** 40 1704.
- <sup>38</sup> A Köhler, J S Wilson, R H Friend *Adv Mater* **2002** 14 701.
- <sup>39</sup> H. Yersin *Top. Curr. Chem.* **2004** 241 1
- <sup>40</sup> GJ Hedley. A Ruseckas, IDW Samuel *Chem Phys Lett* **2008** 450 292.
- <sup>41</sup> KC Tang, KL Liu, IC Chen *Chem Phys Lett* **2004** 386 437.
- <sup>42</sup> Y Shirota, H Kageyama *Chem Rev* **2007** 107 953.
- <sup>43</sup> C Xia, X Wang, J Lin, W Jiang, Y Ni, W Huang *Synthetic Met* **2009** 159 194.
- <sup>44</sup> ZQ Gao, PF Xia, PK Lo, BX Mi, HL Tam, MS Wong, KW Cheah, CH Chen *Org Electron* **2009** 10 666.
- <sup>45</sup> MA Katkova, MN Bochkarev *Dalton T* **2010** 39 6599.
- <sup>46</sup> A de Bettencourt-Dias *Dalton T* **2007** 2229.
- <sup>47</sup> Y-M Cheng, G-H Lee, P-T Chou, L-S Chen, Y Chi, C-H Yang, Y-H Song, S-Y Chang, P-I Shih, C-F Shu *Adv Funct Mater* **2008** 18 183.
- <sup>48</sup> RC Evans, P Douglas, CJ Winscom *Coordin Chem Rev* **2006** 250 2093.
- <sup>49</sup> NJ Lundin, AG Blackman, KC Gordon, DL Officer *Angew Chem Int Ed* **2006** 45 2582.
- <sup>50</sup> X Gong, MR Robinson, JC Ostrowski, D Moses, GC Bazan, AJ Heeger *Adv Mater* **2002** 14 581.
- <sup>51</sup> MA Baldo, DF O'Brien, Y You, A Shoustikov, S Sibley, ME Thompson, SR Forrest *Nature* **1998** 151.
- <sup>52</sup> Y You, SY Park *Dalton T* **2009** 1267.
- <sup>53</sup> E Baranoff, S Suárez, P Bugnon, C Barolo, R Buscaino, R Scopelliti, L Zuppiroli, M Graetzel, MK Nazeeruddin *Inorg Chem* **2008** 47 6575.
- <sup>54</sup> AB Tamayo, BD Alleyne, PI Djurkovic, S Lamansky, I Tysba, NN Ho, R Bau, ME Thompson, *J Am Chem Soc* **2003** 125 7377.
- <sup>55</sup> MK Nazeeruddin, M Grätzel *Struct Bond* **2007** 123 113.
- <sup>56</sup> Q Zhao, C-Y Jiang, M Shi, F-Y Li, T Yi, Y Cao, C-H Huang *Organometallics* **2006** 25 3631.
- <sup>57</sup> C-F Li, G-P Yong, Y-Z Li *Inorg Chem Commun* **2010** 13 179.
- <sup>58</sup> YH Lee, YS Kim *Curr Appl Phys* **2007** 7 504.
- <sup>59</sup> AF Rausch, ME Thompson, H Yersin *J Phys Chem A* **2009** 113 5927.
- <sup>60</sup> AC Grimsdale, K Müllen *Adv Polym Sci* **2006** 199 1.
- <sup>61</sup> Y Xiong, W Xu, C Li, B Liang, L Zhao, J Peng, Y Cao, J Wang *Org Electron* **2008** 9 533.
- <sup>62</sup> T-F Guo, S-C Chang, Y Yang, RC Kwong, ME Thompson *Org Electron* **2000** 1 15.
- <sup>63</sup> PA Lane, LC Palilis, DF O'Brien, C Giebeler, AJ Cadby, DG Lidzey, AJ Campbell, W Blau, DDC Bradley *Phys Rev B* **2001** 63 235206.
- <sup>64</sup> X Gong, JC Ostrowski, GC Bazan, D Moses, AJ Heeger, MS Liu, AK-Y Jen *Adv Mater* **2003** 15 45.
- <sup>65</sup> AJ Sandee, CK Williams, NR Evans, JE Davies, CE Boothby, A Köhler, RH Friend, AB Holmes *J Am Chem Soc* **2004** 126 7041.
- <sup>66</sup> Y Zhang, Z Huang, W Zeng, Y Cao *Polymer* **2008** 49 1211.
- <sup>67</sup> M Sudhakar, PI Djurovich, TE Hogen-Esch, ME Thompson *J Am Chem Soc* **2003** 125 7796.
- <sup>68</sup> J Kido, M Kohda, K Okuyama, K Nagai *Appl Phys Lett* **1992** 61 761.
- <sup>69</sup> X Gong, MR Robinson, JC Ostrowski, D Moses, GC Bazan, AJ Heeger *Adv Mater* **2002** 14 581.
- <sup>70</sup> X Gong, JC Ostrowski, D Moses, GC Bazan, AJ Heeger *Adv Funct Mater* **2003** 13 439.
- <sup>71</sup> XH Yang, D Neher *Appl Phys Lett* **2004** 84 2476.

- 
- <sup>72</sup> T Förster *Discuss Faraday Soc* **1959** 27 7.
- <sup>73</sup> D L Dexter *J Chem Phys* **1953** 21 836.
- <sup>74</sup> C Schütz, B Höfer, F Jaiser, H Krueger, M Thesen, S Janietz, A Koehler *Physica Status Solidi (b)* **2008** 5/245 810.
- <sup>75</sup> C Ulbricht, B Beyer, C Friebe, A Winter, US Schubert *Adv Mater* **2009** 21 4418.
- <sup>76</sup> S Tokito, M Suzuki, F Sato *Thin Solid Films* **2003** 445 353.
- <sup>77</sup> S Tokito, M Suzuki, F Sato, M Kamachi, K Shirane *Org Electron* **2003** 4 105.
- <sup>78</sup> S Tokito, M Suzuki, I Tanaka, Y Inoue, K Shirane, M Takeuchi, N Ito, Patent WO/2003/018653.
- <sup>79</sup> M Suzuki, T Hatakeyama, S Tokito, F Sato *IEEE J Sel Top Quant* **2004** 10 115.
- <sup>80</sup> M Suzuki, S Tokito, M Kamachi, K Shirane, F Sato *J Photopolym Sci Technol* **2003** 16 309.
- <sup>81</sup> M Suzuki, S Tokito, F Sato, T Igarashi, K Kondo, T Koyama, T Yamaguchi *Appl Phys Lett* **2005** 86 103507.
- <sup>82</sup> NR Evans, LS Devi, CSK Mak, SE Watkins, SI Pascu, A Köhler, RH Friend, CK Williams, AB Holmes *J Am Chem Soc* **2006** 128 6647.
- <sup>83</sup> RA Segalman, B McCulloch, S Kirmayer, JJ Urban *Macromolecules* **2009** 42 9205.
- <sup>84</sup> Y Gnanou, M Fontanille in *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2008** S. 82.
- <sup>85</sup> Y Gnanou, M Fontanille in *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2008** S. 86.
- <sup>86</sup> M Behl, R Zentel *Macromol Chem Phys* **2004** 205 1633.
- <sup>87</sup> M Behl *Synthese und Strukturierung von Polymeren Halbleitern: Triphenylamine und Triazine* Dissertation Universität Mainz **2004**.
- <sup>88</sup> B Ma, BJ Kim, L Deng, DA Poulsen, ME Thompson, JMJ Fréchet *Macromolecules* **2007** 40 8156.
- <sup>89</sup> PT Futura, L Deng, S Garon, ME Thompson, JMJ Fréchet *J Am Chem Soc* **2004** 126 15388.
- <sup>90</sup> L Deng, PT Futura, S Garon, J Li, D Kavulak, ME Thompson, JMJ Fréchet *Chem Mater* **2006** 18 386.
- <sup>91</sup> K Tsuchiya, K Sakaguchi, H Kasuga, A Kawakami, H Taka, H Kita, K Ogino *Polymer* **2010** 51 616.
- <sup>92</sup> K Tsuchiya, K Sakaguchi, A Kawakami, H Taka, H Kita, T Shimomura, K Ogino *Synthetic Met* **2010** 160 1679.
- <sup>93</sup> K Tsuchiya, H Kasuga, A Kawakami, H Taka, H Kita, K Ogino *J Polym Sci Pol Chem* **2010** 48 1461.
- <sup>94</sup> DA Poulsen, BJ Kim, B Ma, CS Zonté, JMJ Fréchet *Adv Mater* **2010** 22 77.
- <sup>95</sup> F So, B Krummacher, MK Mathai, D Poplavskyy, SA Choulis, V-E Choong *J Appl Phys* **2007** 102 091101.
- <sup>96</sup> S-H Oh, D Vak, S-I Na, T-W Lee, D-Y Kim *Adv Mater* **2008** 20 1624.
- <sup>97</sup> H Wu, F Huang, Y Mo, W Yang, D Wang, J Peng, Y Cao *Adv Mater* **2004** 16 1826.
- <sup>98</sup> A Li, Y Li, W Cai, G Zhou, Z Chen, H Wua, W-Y Wong, W Yang, J Peng, Y Cao *Org Electron* **2010** 11 529.
- <sup>99</sup> F Huang, Y-J Cheng, Y Zhang, M S Liu, A K-Y Jen *J Mater Chem* **2008** 18 4495.
- <sup>100</sup> C Yang, J Hou, B Zhang, S Zhang, C He, H Fang, Y Ding, J Ye, Y Li *Macromol Chem Phys* **2005** 206 1311.
- <sup>101</sup> X Yang, DC Müller, D Neher, K Meerholz *Adv Mater* **2006** 18 948.
- <sup>102</sup> A Köhnen, N Riegel, JH-W M Kremer, H Lademann, DC Müller, K Meerholz *Adv Mater* **2009** 21 879.
- <sup>103</sup> A Köhnen, M Irion, MC Gather, N Rehmann, P Zacharias, K Meerholz *J Mater Chem* **2010** 20 3301.

- 
- <sup>104</sup> S Jungermann, N Riegel, D Müller, K Meerholz, O Nuyken *Macromolecules* **2006** 39 8911.
- <sup>105</sup> A Pitarch, K Meerholz, D Hertel *Physica Status Solidi (b)* **2008** 245 814.
- <sup>106</sup> N Rehmann, C Ulbricht, A Köhnen, P Zacharias, MC Gather, D Hertel, E Holder, K Meerholz, US Schubert *Adv Mater* **2008** 20 129.
- <sup>107</sup> Y-H Niu, MS Liu, J-W Ka, J Bardeker, MT Zin, R Schofield, Y Chi, AK-Y Jen *Adv Mater* **2007** 19 300.
- <sup>108</sup> B Ma, F Lautwasser, L Deng, CS Zonte, BJ Kim, JMJ Fréchet, C Borek, ME Thompson *Chem Mater* **2007** 19 4827.
- <sup>109</sup> MS Jung, W Shin, SJ Park, H You, JB Park, H Suh, Y Lim, DY Yoon, JH Kim *Synthetic Met* **2009** 159 1928.
- <sup>110</sup> T Schulte in *Entwicklung neuer Alkoxyamine für die Nitroxid-vermittelte kontrollierte lebende radikalische Polymerisation*, Cuvillier Verlag, Göttingen **2004** S. 11.
- <sup>111</sup> H Fischer *J Am Chem Soc* **1986** 108 3925.
- <sup>112</sup> CHJ Johnson, G Moad, DH Solomon, TH Spurling, DJ Vearing *Aust J Chem* **1990** 43 1215.
- <sup>113</sup> G Moad, DH Solomon in *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2te Auflage, ELSEVIER Ltd, Oxford **2006** S. 455.
- <sup>114</sup> M Steenbock, M Klapper, K Müllen *Macromol Chem Phys* **1998** 199 763.
- <sup>115</sup> B Yamada, Y Nobukane, Y Miura *Polym Bull* **1998** 41 539
- <sup>116</sup> MK Georges, RPN Veregin, PM Kazmaier, GK Hamer *Macromolecules* **1993** 26 2987.
- <sup>117</sup> M Bouix, J Gouzi, B Charleux, JP Vairon, P Guinot *Macromol Rapid Comm* **1998** 19 209.
- <sup>118</sup> C Burguiere, S Pascual, B Coutin, A Polton, M Tardi, B Charleux, K Matyjaszewski, JP Vairon *Macromol Symp* **2000** 150 39.
- <sup>119</sup> C Burguiere, S Pascual, C Bui, JP Vairon, B Charleux, KA Davis, K Matyjaszewski, I Betremieux *Macromolecules* **2001** 34 4439.
- <sup>120</sup> CJ Hawker, AW Bosman, E Harth *Chem Rev* **2001** 101 3661.
- <sup>121</sup> PB Zetterlund, Y Saka, R McHale, T Nakamura, F Aldabbagh, M Okubo *Polymer* **2006** 47 7900.
- <sup>122</sup> F Aldabbagh, PB Zetterlund, M Okubo *Eur Polym J* **2008** 44 4037.
- <sup>123</sup> CJ Hawker, GG Barclay, A Orellana, J Dao, W Davenport *Macromolecules* **1996** 29 5245.
- <sup>124</sup> MK Brinks, M Hirtz, L Chi, H Fuchs, A Studer *Angew Chem* **2007** 119 5324.
- <sup>125</sup> C Le Mercier, J-F Lutz, S Marque, F Le Moigne, P Tordo, P Lacroix-Desmazes, B Boutevin, J-L Couturier, O Guerret, R Martschke, J Sobek, H Fischer *ACS Symp Ser* **2000** 768 108.
- <sup>126</sup> J-F Lutz, P Lacroix-Desmazes, B Boutevin *Macromol Rapid Comm* **2001** 22 189.
- <sup>127</sup> D Benoit, V Chapalinski, R Braslau, CJ Hawker *J Am Chem Soc* **1999** 121 3904.
- <sup>128</sup> D Bertin, P-E Dufils, I Durand, D Gigmès, B Giovanetti, Y Guillaneuf, SRA Marque, T Phan, P Tordo *Macromol Chem Phys* **2008** 209 220.
- <sup>129</sup> L Bointeau, M Moroni, A Hilberer, M Werts, B De Boer, G Hadziioannou *Macromolecules* **2002** 35 1543.
- <sup>130</sup> H Gausepol, R Gellert *Polystyrol, Kuststoff Handbuch 4* Carl Hanser Verlag München Wien **1996** 186.
- <sup>131</sup> J Kalinowski, G Giro, M Cocchi, V Fattori, P Di Marco *Appl Phys Lett* **2000** 76 2352.
- <sup>132</sup> C-C Lee, K-M Yeh, Y Chen *J Polym Sci Pol Chem* **2008** 46 7960.
- <sup>133</sup> C Wu, P I Djurovich, M E Thompson *Adv Funct Mater* **2009** 19 3157.
- <sup>134</sup> WJ Finkenzeller *The OLED Emitter Ir(btp)<sub>2</sub>(acac) - Photophysical Properties of the Triplet State Studied by Highly-Resolving Spectroscopy* Dissertation Universität Regensburg **2005**.

- 
- <sup>135</sup> WJ Finkenzeller, T Hofbeck, ME Thompson, H Yersin *Inorg Chem* **2007** 46 5076.
- <sup>136</sup> C Adachi, RC Kwong, P Djurovich, V Adamovich, MA Baldo, ME Thompson, SR Forrest *Appl Phys Lett* **2001** 13 2082.
- <sup>137</sup> J Pommerehne, H Vestweber, W Guss, RF Mahrt, H Bässler, M Porsch, J Daub *Adv Mater* **1995** 7 551.
- <sup>138</sup> R Cervini, X-C Li, GWC Spencer, AB Holmes, SC Moratti, RH Friend *Synthetic Met* **1997** 84 359.
- <sup>139</sup> T Manifar, S Rohani, R Duque, C Jennings, M Saban *Chem Eng Sci* **2006** 61 2590.
- <sup>140</sup> S Janietz, A Wedel *Adv Mat* **1997** 9 403.
- <sup>141</sup> JF Rusling, SL Suib *Adv Mater* **1994** 6 922.
- <sup>142</sup> J Heinze *Angew Chem* **1984** 96 823.
- <sup>143</sup> Y-M Wang, F Teng, B Feng, Y-S Wang, X-R Xu *Materials Science and Engineering B* **2006** 128 234.
- <sup>144</sup> J Rommens, A Vaes, M Van der Yuweraer, FC De Schryver, H Bässler, H Vestweber, J Pommerehne *J Appl Phys* **1998** 84 4487.
- <sup>145</sup> ZG Soos, S Mukhopadhyay, S Ramasesha *Chem Phys Lett* **2007** 442 285.
- <sup>146</sup> T Sajoto, PI Djurovich, AB Tamayo, J Oxgaard, WA Goddard, ME Thompson *J Am Chem Soc* **2009** 131 9813.
- <sup>147</sup> JH Seo, YK Kim, Y Ha *Thin Solid Films* **2009** 517 1807.
- <sup>148</sup> NB McKeown, S Badriya, M Helliwell, M Shkunov *J Mater Chem* **2007** 20 2088.
- <sup>149</sup> C Adachi, T Tsutsui, S Saito *Appl Phys Lett* **1989** 55 1489.
- <sup>150</sup> C Adachi, K Nagai, N Tamoto *Appl Phys Lett* **1995** 66 2679.
- <sup>151</sup> S Tokito, H Tanaka, K Noda, A Okada, Y Taga *Appl Phys Lett* **1997** 70 1929.
- <sup>152</sup> Y Shirota, T Kobata, N Noma *Chem Lett* **1989** 18 1145.
- <sup>153</sup> Y Shirota, Y Kuwabara, D Okuda, R Okuda, H Ogawa, H Inada, T Wakimoto, H Nakada, Y Yonemoto, S Kawami, K Imai *J Lumin* **1997** 72-74 985.
- <sup>154</sup> Y Kuwabara, H Ogawa, H Inada, N Noma, Y Shirota *Adv Mater* **1994** 6 677.
- <sup>155</sup> I Němcová, J Novotný, H Horská *Microchem J* **1986** 34 180.
- <sup>156</sup> N Mataga, Y Torihashi, K Ezumi *Theor Chim Acta* **1964** 2 158.
- <sup>157</sup> T Noguchi, S Nagashima, M Uda *Nucl Instr and Meth in Phys Res A* **1994** 342 521.
- <sup>158</sup> A Koyama, M Kawasaki, H Zenba, Y Nakajima, A Yoneda, M Uda *Nucl Instr and Meth in Phys Res A* **1999** 422 309.
- <sup>159</sup> D Wang, W Li, B Chu, Z Su, D Bi, D Zhang, J Zhu, F Yan, Y Chen, T Tsuboi *Appl Phys Lett* **2008** 92 053304.
- <sup>160</sup> Y Shirota, Y Kuwabara, H Inada, T Wakimoto, H Nakada, Y Yonemoto, S Kawami, K Imai *Appl Phys Lett* **1994** 65 807.
- <sup>161</sup> J Meyer, S Hamwi, T Bülow, H-H Johannes, T Riedl, W Kowalsky *Appl Phys Lett* **2007** 91 113506.
- <sup>162</sup> JT Lim, CH Jeong, JH Lee, GY Yeom, HK Jeong, SY Chai, IM Lee, WI Lee *J Organomet Chem* **2006** 691 2701
- <sup>163</sup> ME Kondakova, JC Deaton, TD Pawlik, DJ Giesen, DY Kondakov, RH Young, TL Royster, DL Comfort, JD Shore *J Appl Phys* **2010** 107 014515.
- <sup>164</sup> H Namai, H Ikeda, Y Hoshi, N Kato, Y Morishita, K Mizuno *J Am Chem Soc* **2007** 129 9032
- <sup>165</sup> H Wu, J Zou, F Liu, L Wang, A Mikhailovsky, GC Bazan, W Yang, Y Cao *Adv Mater* **2008** 20 696.
- <sup>166</sup> D Kolosov, V Adamovich, P Djurovich, ME Thompson, C Adachi *J Am Chem Soc* **2002** 124 9945.
- <sup>167</sup> F Jaiser *Ladungsträger- und Anregungsdynamik in halbleitenden Polymerschichten mit eingemischten Emittern und Ladungsträgerfallen* Dissertation Universität Potsdam **2006**.

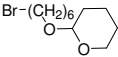
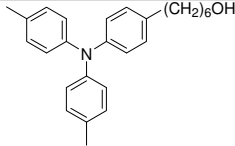
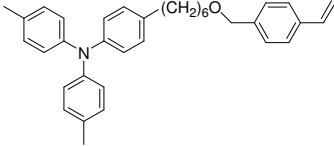
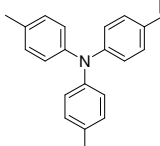

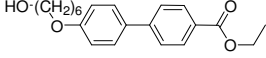
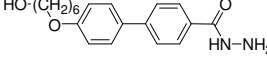
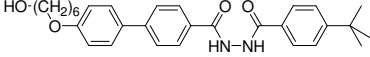
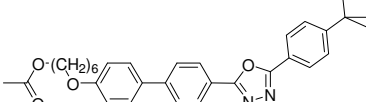
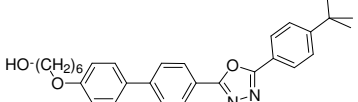
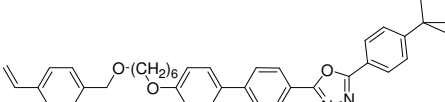
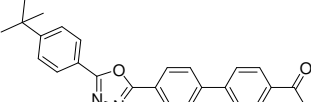
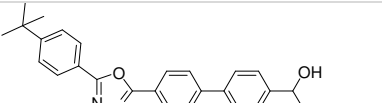
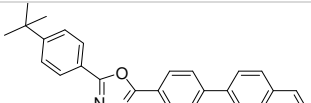

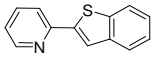
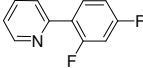
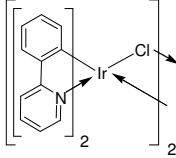
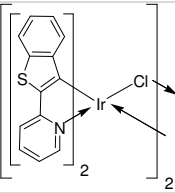
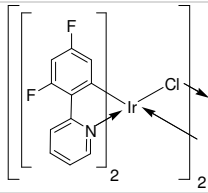
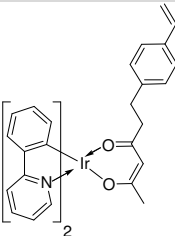
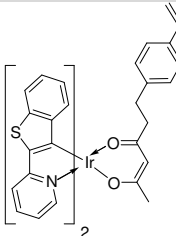


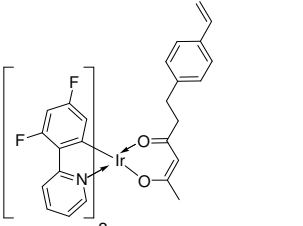
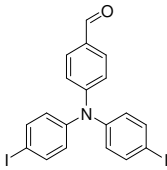
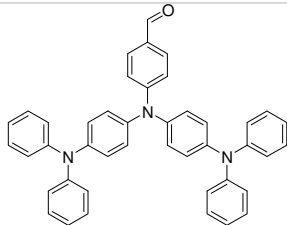
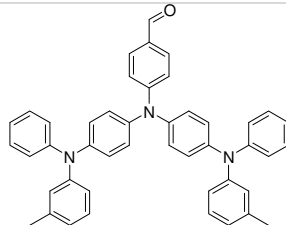
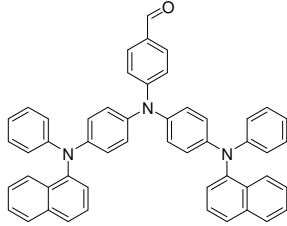
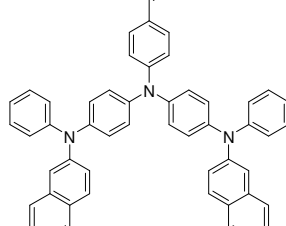
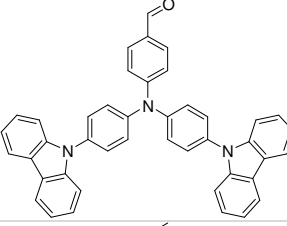
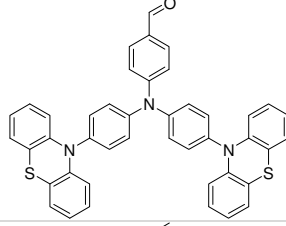
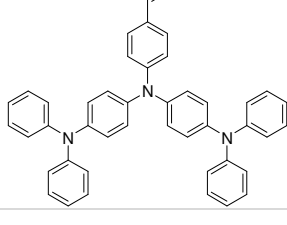
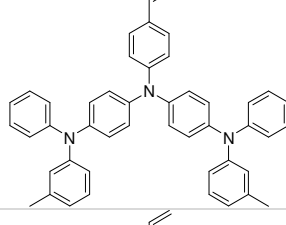
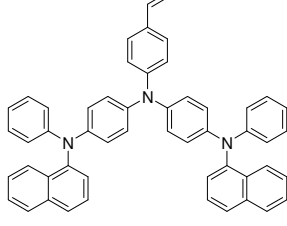
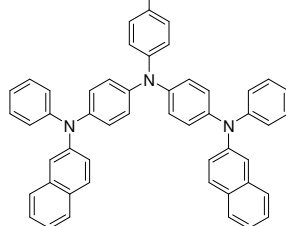
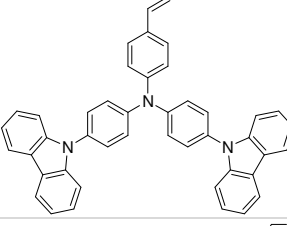
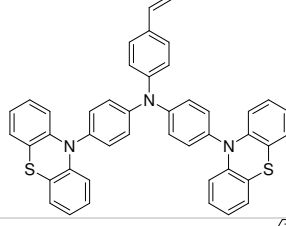
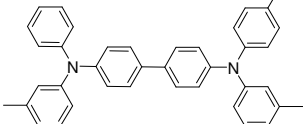
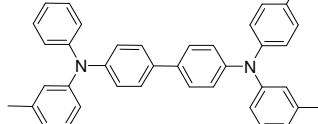
- 
- <sup>168</sup> AR Tameev, Z He, HW Milburn, AA Kozlov, AV Vannikov, A Puchala, D Rasala *Appl Phys Lett* **2002** 81 969
- <sup>169</sup> MA Baldo, C Adachi, SR Forrest *Phys Rev B* **2000** 62 10967.
- <sup>170</sup> T Rabe, S Hamwi, J Meyer, P Görrn, T Riedl, H-H Johannes, W Kowalsky *Appl Phys Lett* **2007** 90 151103.
- <sup>171</sup> J Meyer, T Winkler, S Hamwi, S Schmale, H-H Johannes, T Weimann, P Hinze, W Kowalsky, T Riedl *Adv Mater* **2008** 20 3839.
- <sup>172</sup> J Meyer, S Hamwi, T Bülow, H-H Johannes, T Riedl, W Kowalsky *Appl Phys Lett* **2007** 91 113506.
- <sup>173</sup> Y Fang, B Tong, S Hu, S Wang, Y Meng, J Peng, B Wanga *Org Electron* **2009** 10 618.
- <sup>174</sup> SH Kim, KS Yook, JY Lee, J Jang *J Lumin* **2009** 139 389.
- <sup>175</sup> Z Ge, T Hayakawa, S Ando, M Ueda, T Akiike, H Miyamoto, T Kajita, M-a Kakimoto *Adv Funct Mater* **2008** 18 584.
- <sup>176</sup> S Reineke, TC Rosenow, B Lüssem, K Leo *Adv Mater* **2010** 22 3189.
- <sup>177</sup> JH Seo, SJ Lee, BM Seo, SJ Moon, KH Lee, JK Park, SS Yoon, YK Kim *Org Electron* **2010** 11 1759.
- <sup>178</sup> M Debeaux *Polymere Leuchtdioden: Entwicklung und Anwendung funktionalisierter Ladungstransport- und Emitter-Materialien* Dissertation Universität Braunschweig **2010**.
- <sup>179</sup> M Debeaux, MW Thesen, D Schneidenbach, H Hopf, S Janietz, H Krüger, A Wedel, W Kowalsky, H-H Johannes *Adv Funct Mater* **2010** 3 399.
- <sup>180</sup> C Adachi, R Kwong, SR Forrest *Org Electron* **2001** 2 37.
- <sup>181</sup> C Jäger *Der Einfluss zusätzlicher Fallenzustände auf die Transporteigenschaften niedermolekularer Lochleiter und Hybrid-Solarzellen* Dissertation Universität Bayreuth **2003**.
- <sup>182</sup> CR McNeill, NC Greenham *Adv Mater* **2009** 21 3840.
- <sup>183</sup> S Bange, A Kuksov, D Neher *Appl Phys Lett* **2007** 91 143516.
- <sup>184</sup> H-J Seo, K-M Yoo, M Song, J S Park, S-H Jin, Y I Kim, J-J Kim *Org Electron* **2010** 11 564.
- <sup>185</sup> D Benoit, V Chaplinski, R Braslau, CJ Hawker *J Am Chem Soc* **1999** 121 3904.
- <sup>186</sup> VK Aggarwal, Z Gültekin, RS Grainger, H Adams, PL Spargo *Perkin Trans 1* **1998** 2771.
- <sup>187</sup> S Acerbis, D Bertin, B Boutevin, D Giges, P Lacroix-Desmazes, C Le Mercier, J-F Lutz, SRA Marque, D Siri, P Tordo *Helv Chim Acta* **2006** 89 2119.
- <sup>188</sup> E Hattemer *Synthesen und Charakterisierungen Arylamin-haltiger Polymere: Multifunktionelle hoch-T<sub>g</sub>-Copolymere für photorefraktive Anwendungen* Dissertation Universität Mainz **2000**.
- <sup>189</sup> G Moad, DH Solomon *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2te Auflage, ELSEVIER Ltd, Oxford **2006** S. 107.
- <sup>190</sup> J Bang, U Jeong, DY Ryu, TP Russel, CJ Hawker *Adv Mat* **2009** 21 4769.
- <sup>191</sup> H Krüger, M Thesen, S Janietz, A Wedel WO/2009/040000.
- <sup>192</sup> TH Kim, Y Song, JN Kim *Bull Kor Chem Soc* **2003** 24 1853.



## 6.5 Anhang

### Monomere und Vorstufen

26		27	
ML1		ML2	
30		31	
32		33	
34		35	
ME1		36	
37		ME2	
38		39	
40		41	
42		43	
44		45 (TEG)	

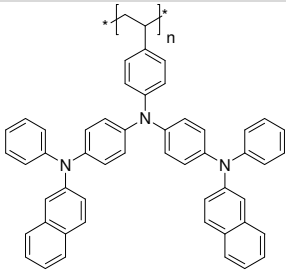
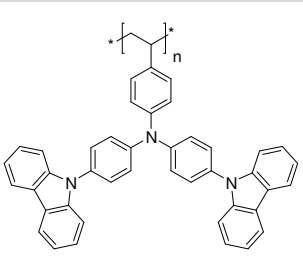
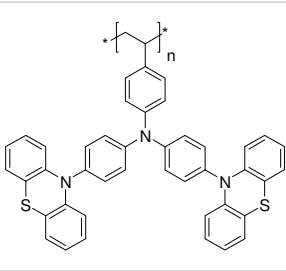
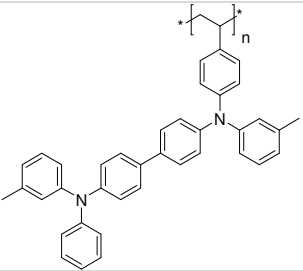
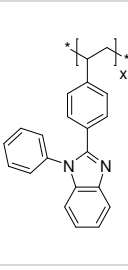
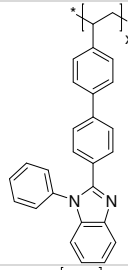
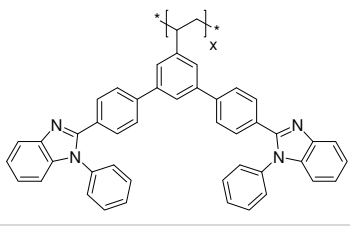
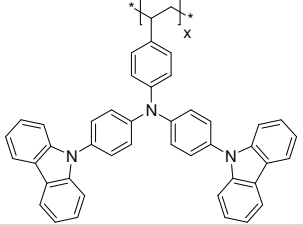
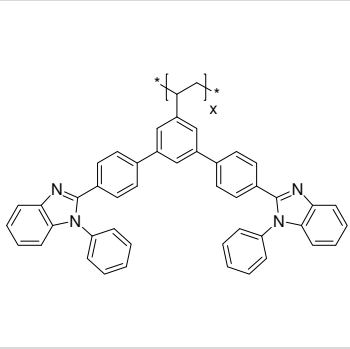
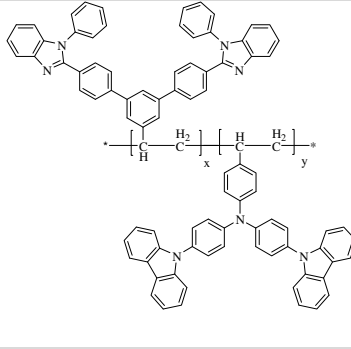
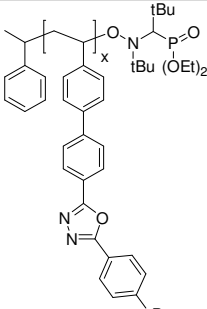
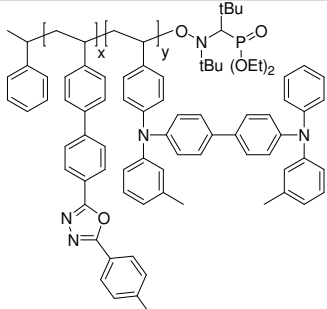
<b>46 (TER)</b>		<b>49</b>	
<b>50a</b>		<b>50b</b>	
<b>50c</b>		<b>50d</b>	
<b>50e</b>		<b>50f</b>	
<b>ML3a</b>		<b>ML3b</b>	
<b>ML3c</b>		<b>ML3d</b>	
<b>ML3e</b>		<b>ML3f</b>	
<b>51a/b</b>		<b>ML4</b>	

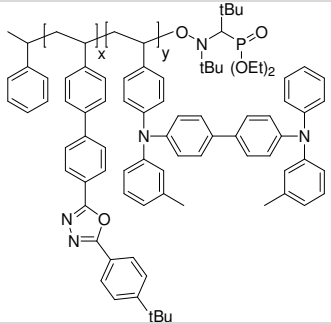
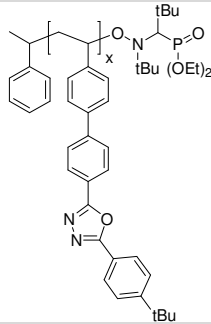
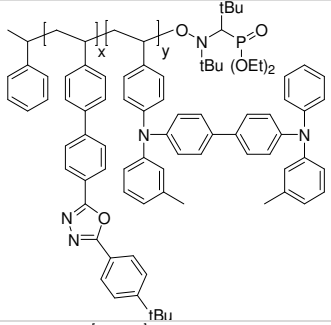
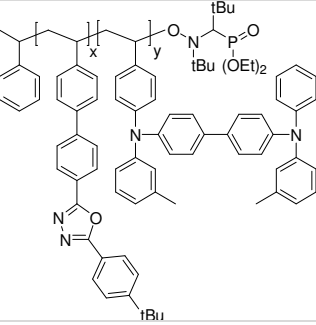
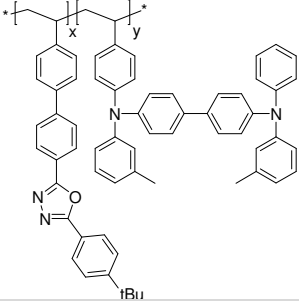
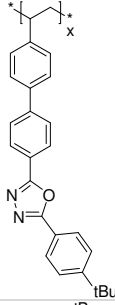
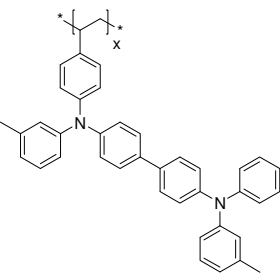
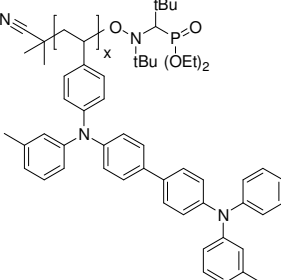
<b>56</b>		<b>57</b>	
<b>20</b>		<b>23</b>	

## Polymere

<b>P1/1/TEG</b>		<b>P2/1/TEG</b>	
<b>P2/1/TER</b>		<b>P2/1/TEB</b>	
<b>P2/2/TEG</b>		<b>P2/2/TER</b>	

<p><b>P2/2/TEB</b></p>		<p><b>P2/2</b></p>	
<p><b>PL2</b></p>		<p><b>PE2</b></p>	
<p><b>P2/1</b></p>		<p><b>P1/1</b></p>	
<p><b>PL1</b></p>		<p><b>PL3a</b></p>	
<p><b>PL3b</b></p>		<p><b>PL3c</b></p>	

<b>PL3d</b>		<b>PL3e</b>	
<b>PL3f</b>		<b>PL4</b>	
<b>PE3</b>		<b>PE4</b>	
<b>PE5</b>		<b>PL3e'</b>	
<b>PE5'</b>		<b>P5/3e</b>	
<b>P2<sub>20</sub></b>		<b>P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub></b>	

<p><b>P2<sub>20</sub>block4<sub>14</sub></b></p>		<p><b>P2<sub>36</sub></b></p>	
<p><b>P2<sub>36</sub>block4<sub>12</sub></b></p>		<p><b>P2<sub>36</sub>block5<sub>25</sub></b></p>	
<p><b>P2/4</b></p>		<p><b>PE2'</b></p>	
<p><b>PL4'</b></p>		<p><b>PL4''</b></p>	



27 in CDCl<sub>3</sub>

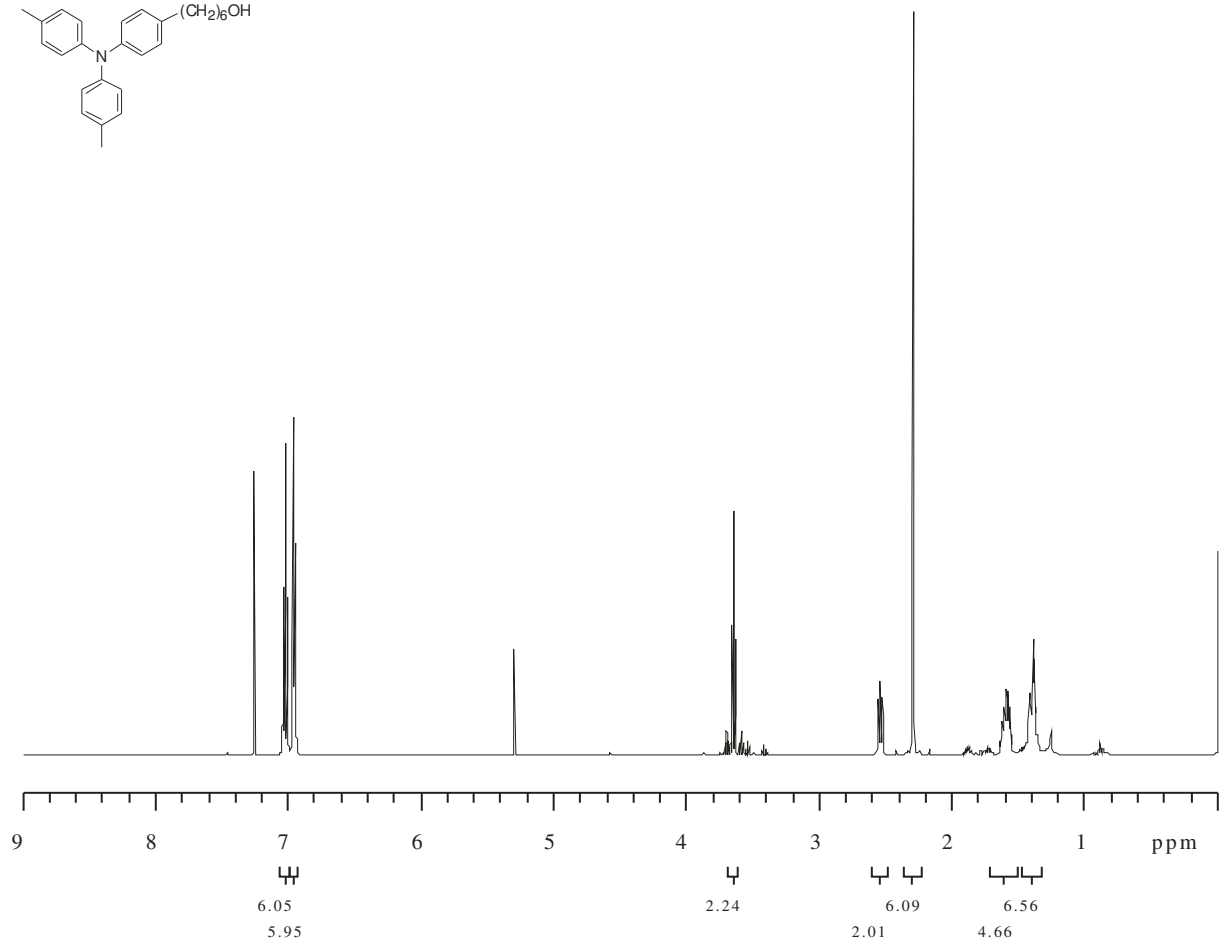
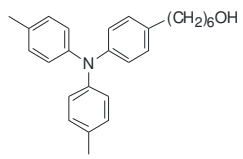


Abbildung A-1

**ML1** in CDCl<sub>3</sub>

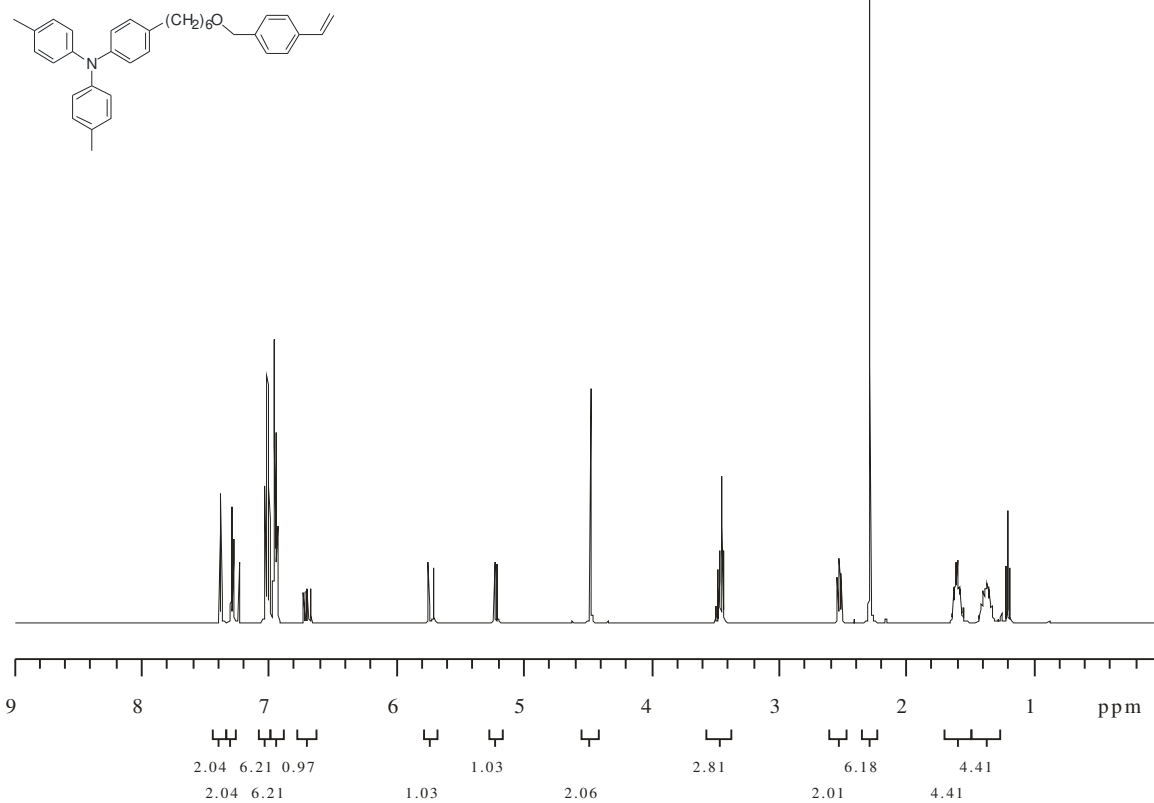


Abbildung A-2

**ML2** in CDCl<sub>3</sub>

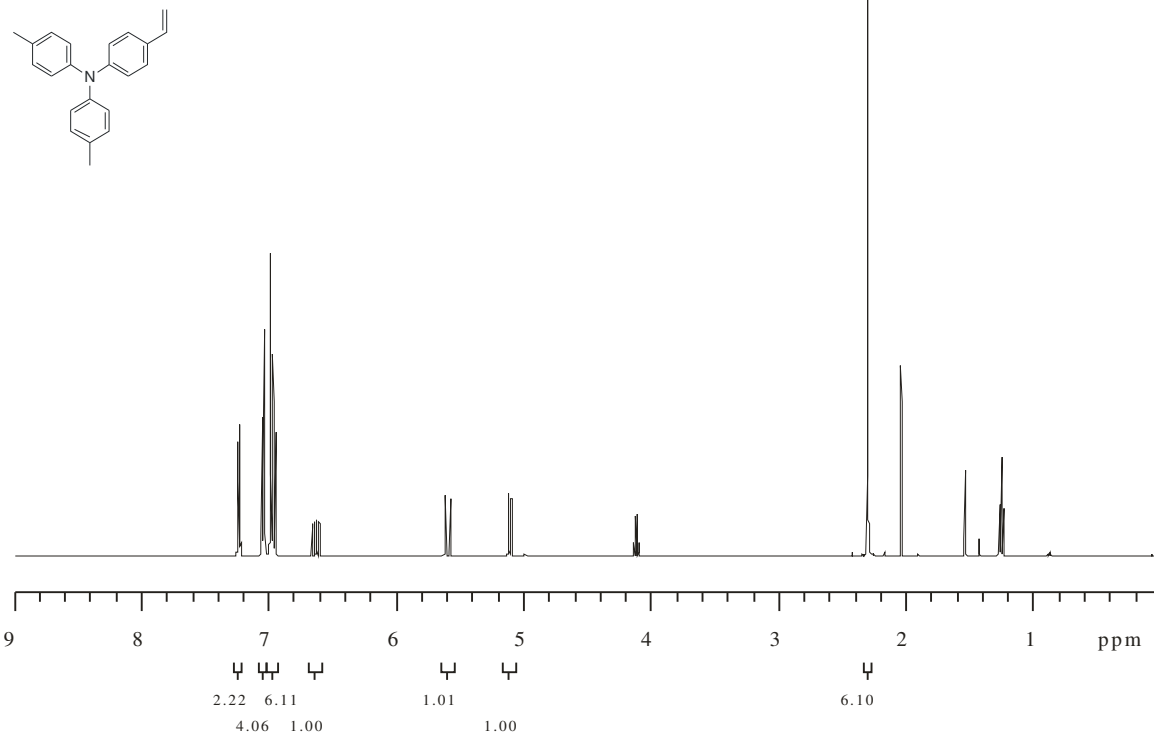


Abbildung A-3

**30** in CDCl<sub>3</sub>

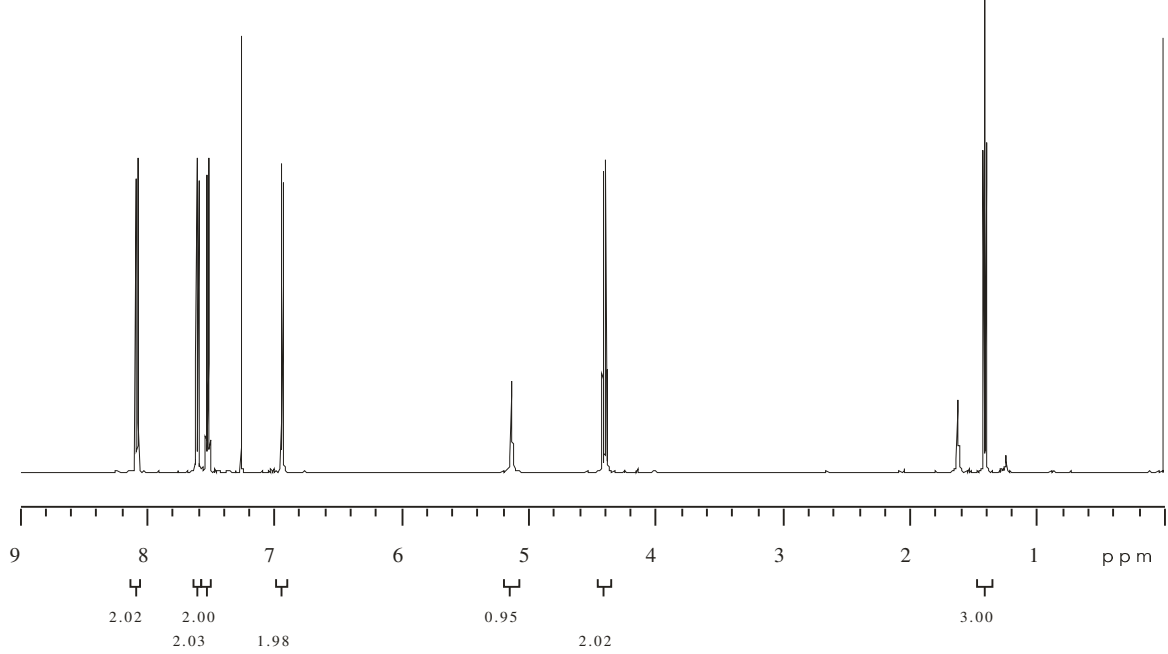
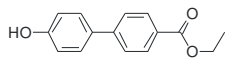


Abbildung A-4

**31** in CDCl<sub>3</sub>

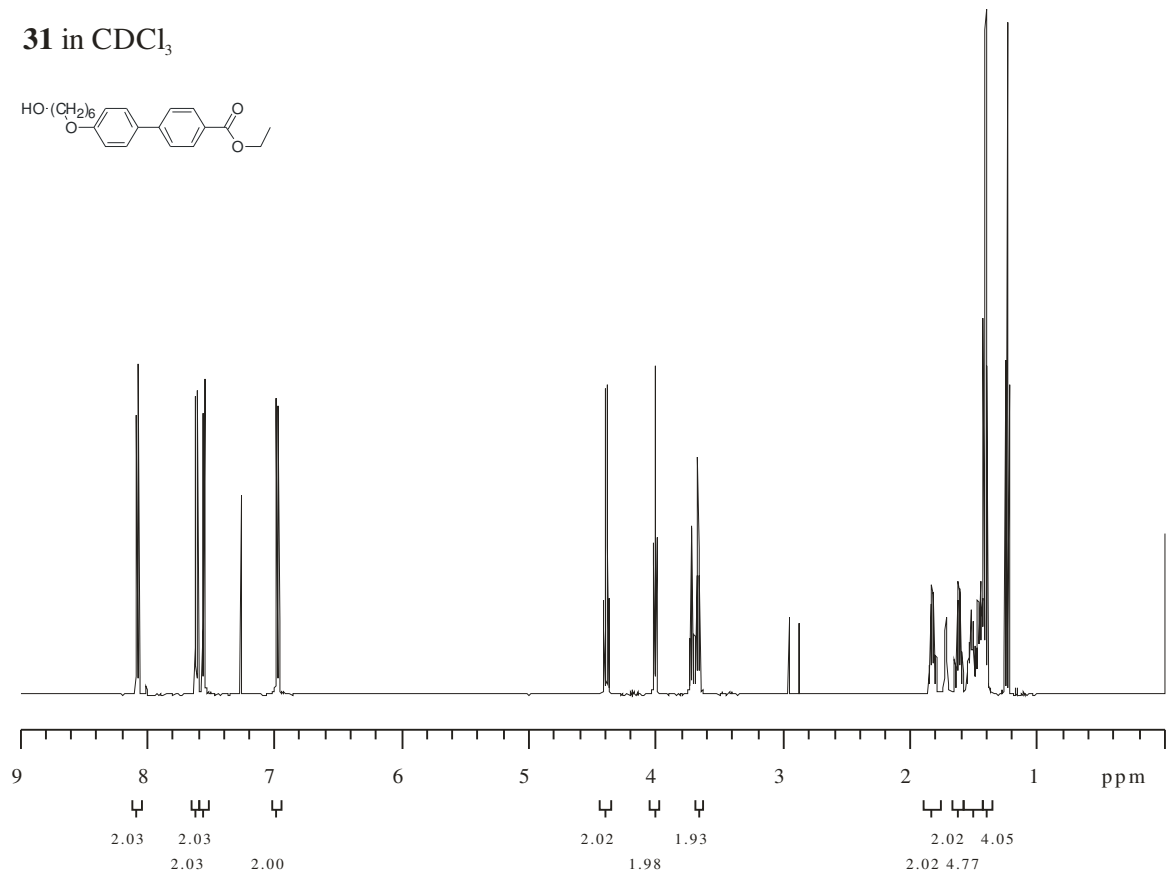
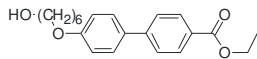


Abbildung A-5

**32** in Aceton-d<sub>6</sub>

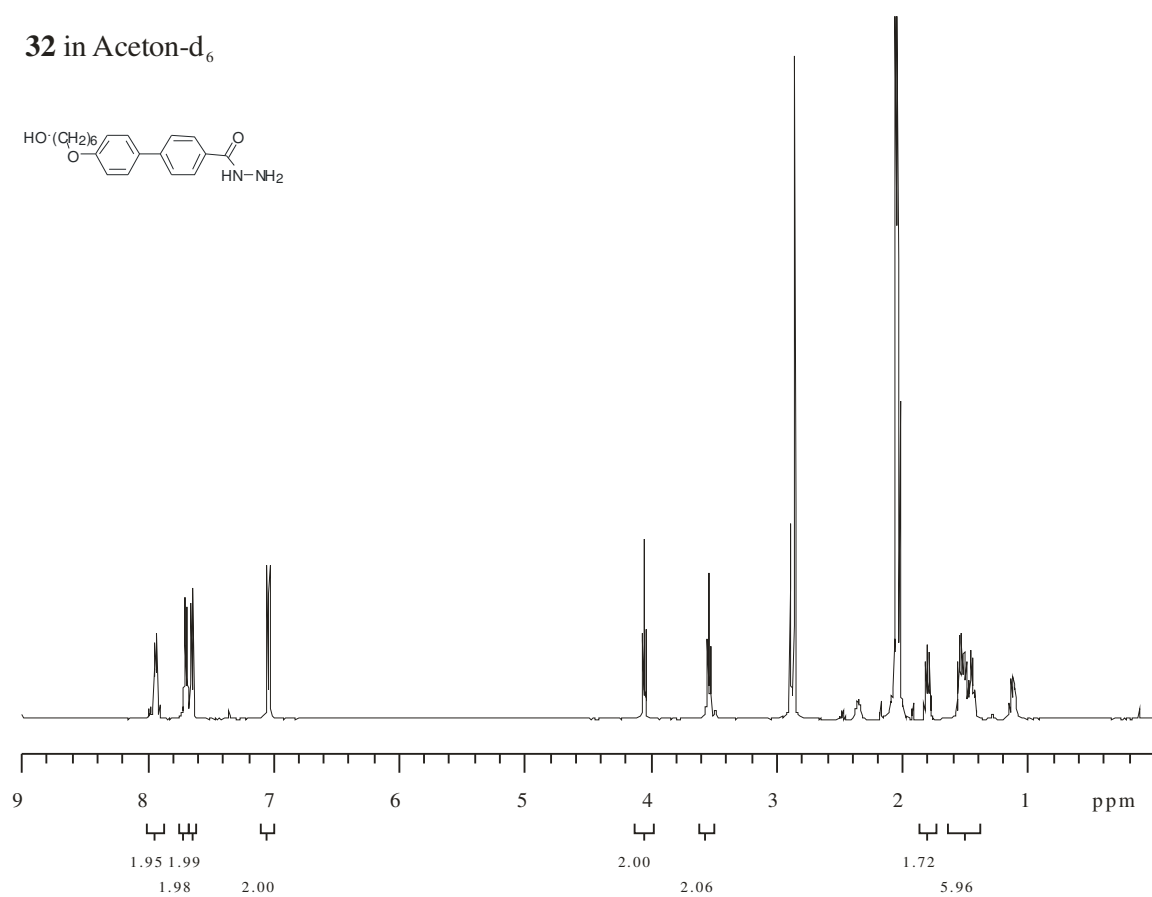
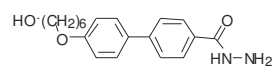


Abbildung A-6

**33** in DMSO-d<sub>6</sub>

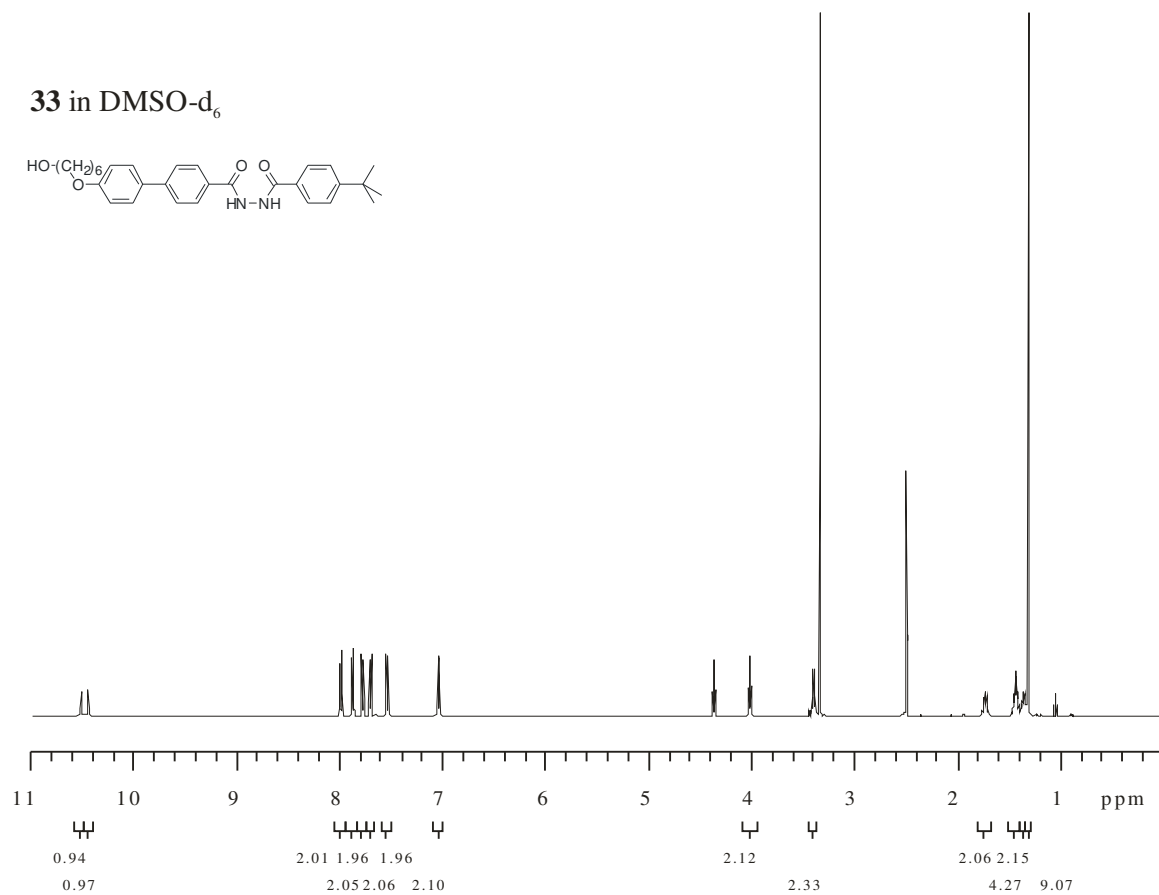
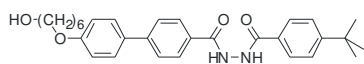


Abbildung A-7

**34** in CDCl<sub>3</sub>

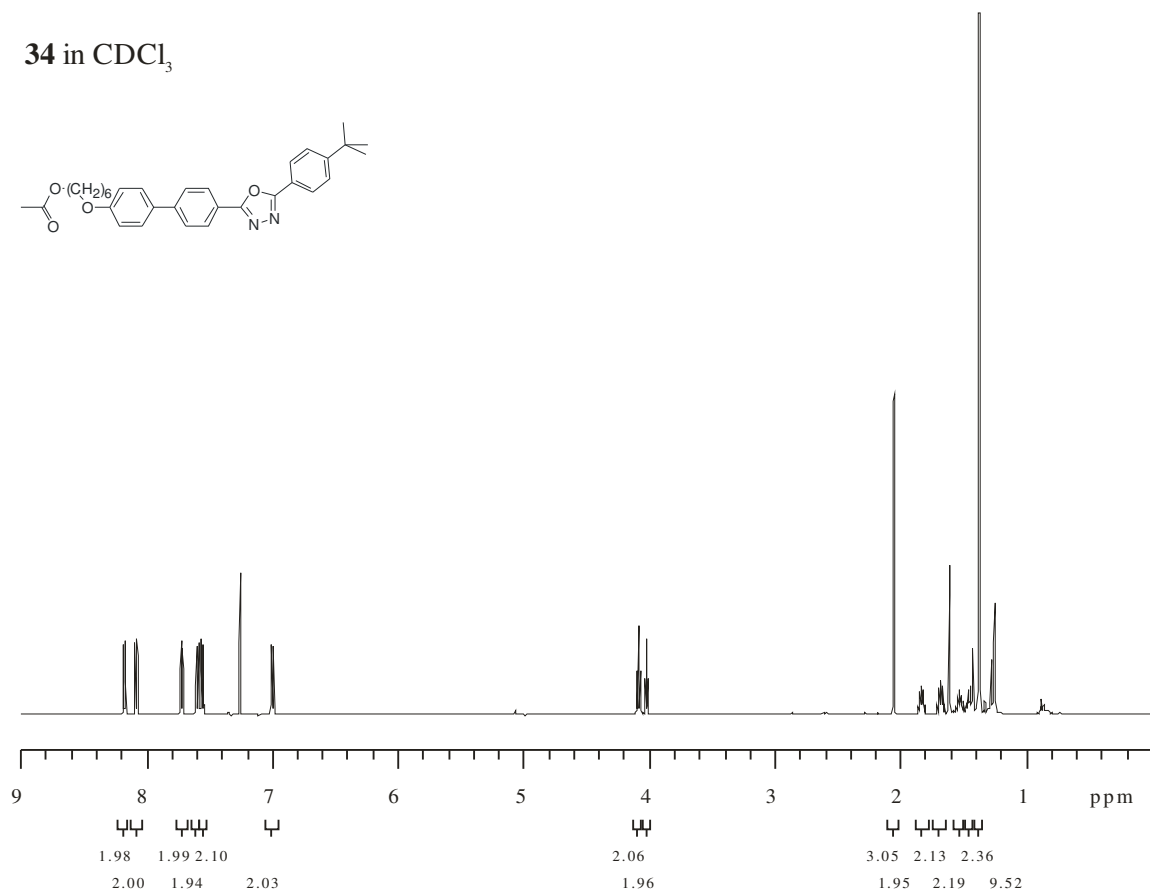
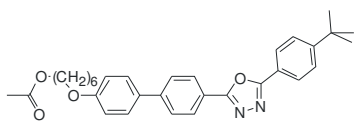


Abbildung A-8

**35** in CDCl<sub>3</sub>

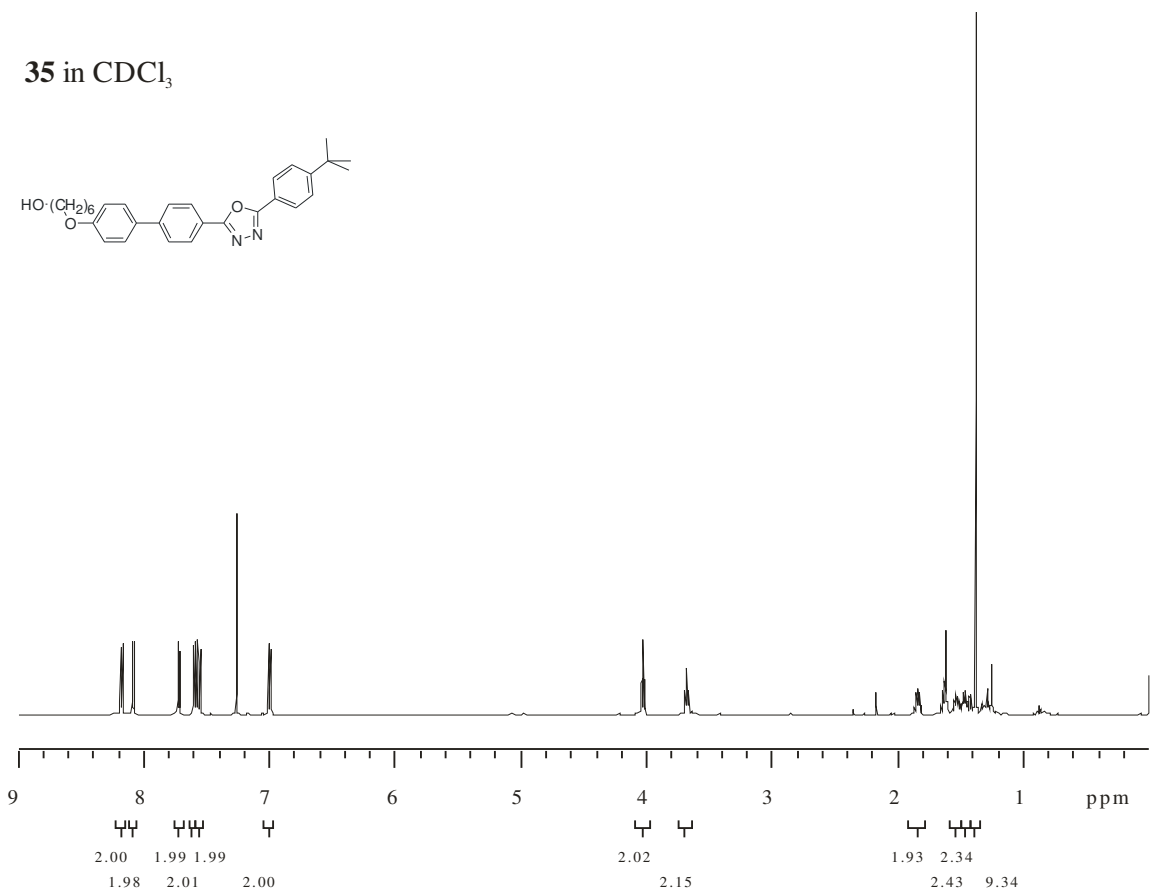
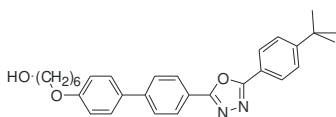


Abbildung A-9

ME1 in CDCl<sub>3</sub>

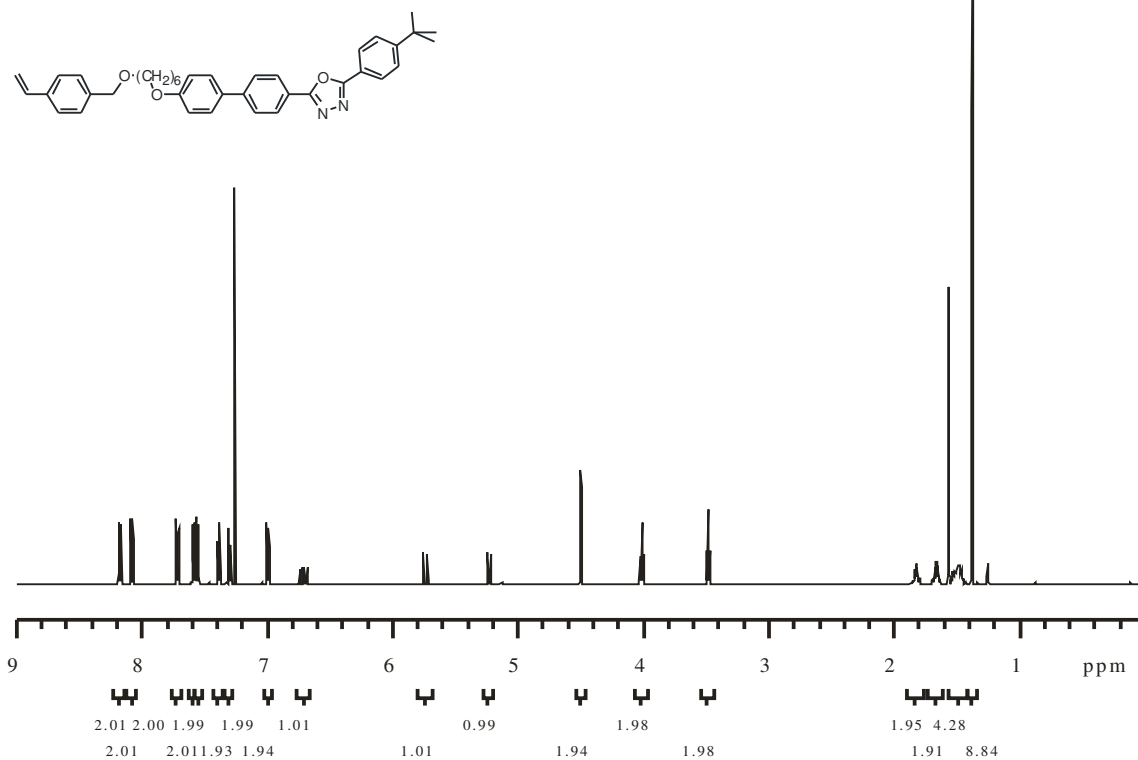


Abbildung A-10

36 in CDCl<sub>3</sub>

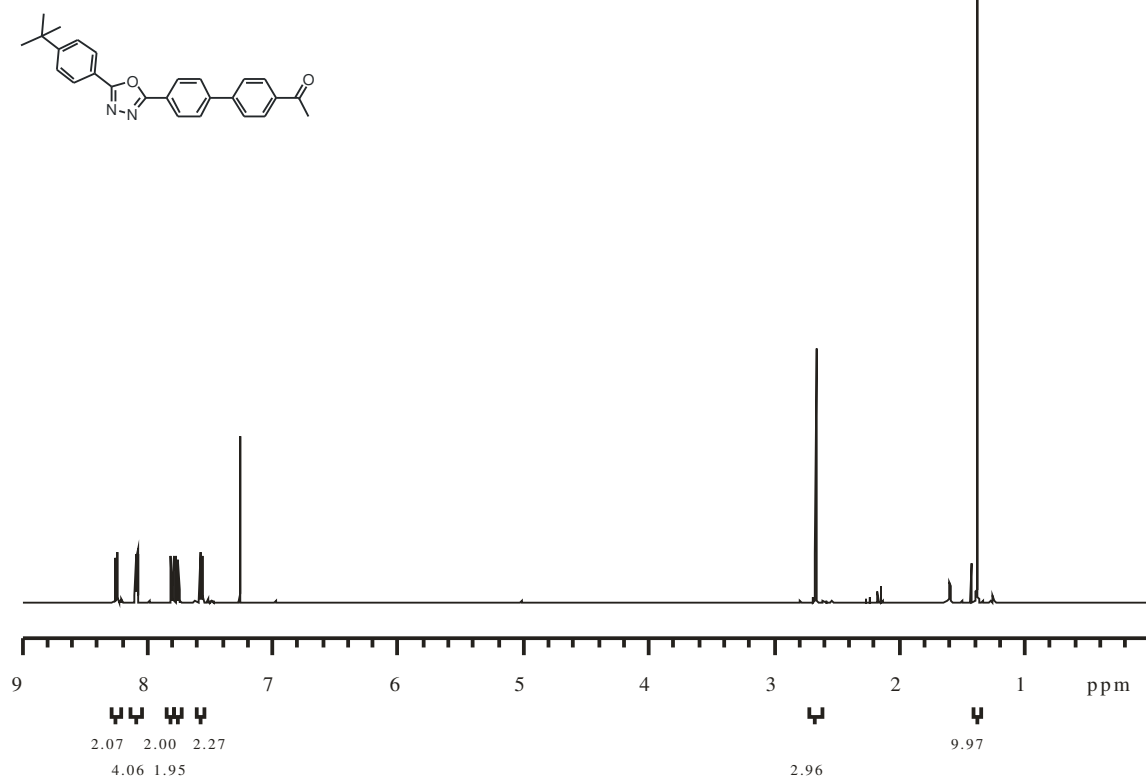


Abbildung A-11

**37** in CDCl<sub>3</sub>

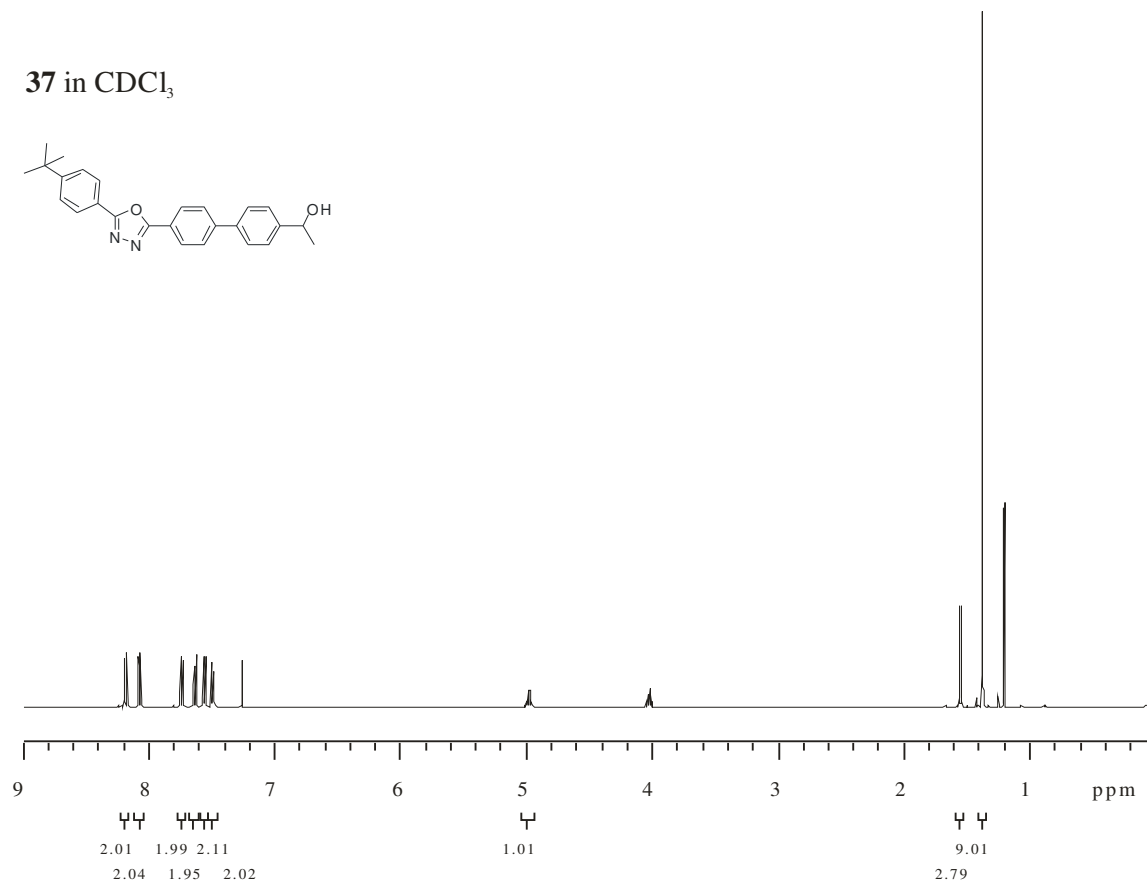
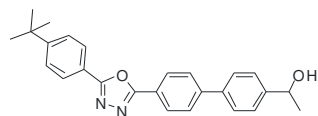


Abbildung A-12

**ME2** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

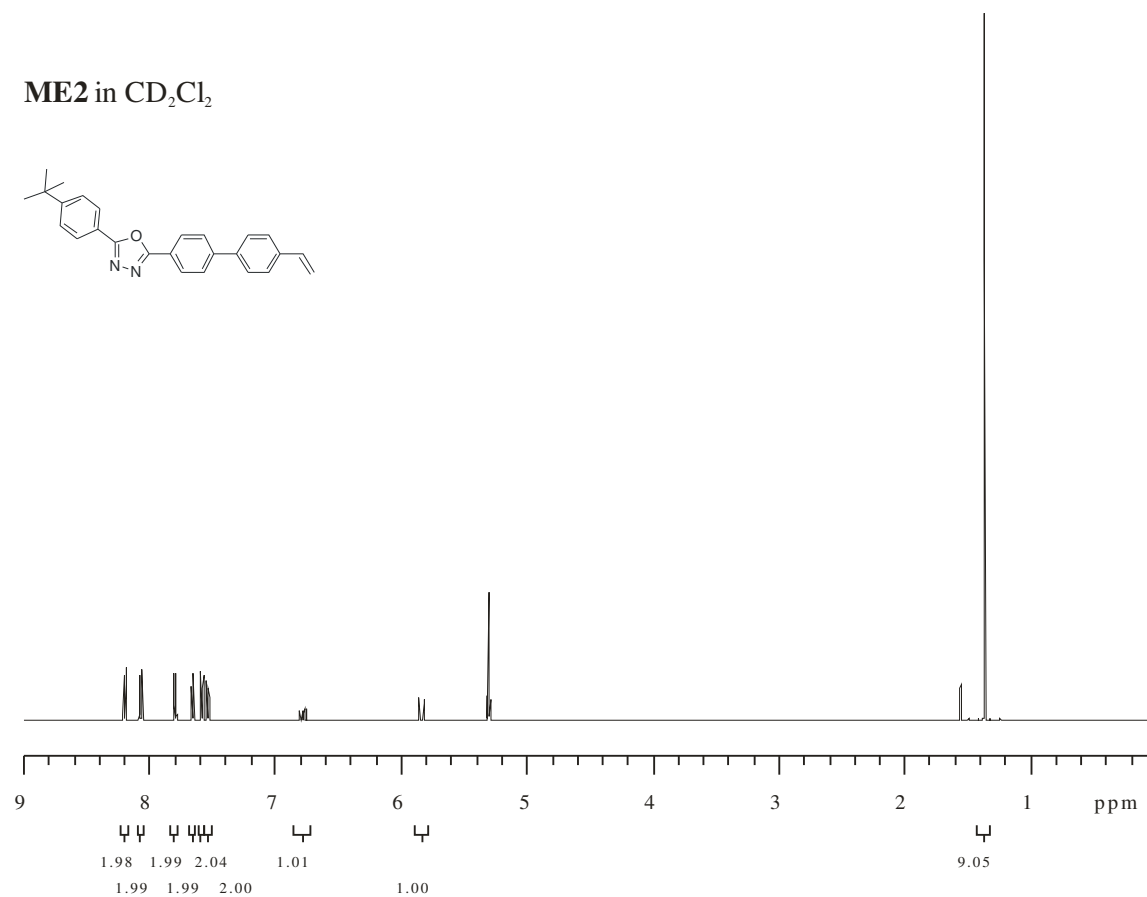
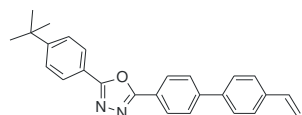


Abbildung A-13

**38** in CDCl<sub>3</sub>

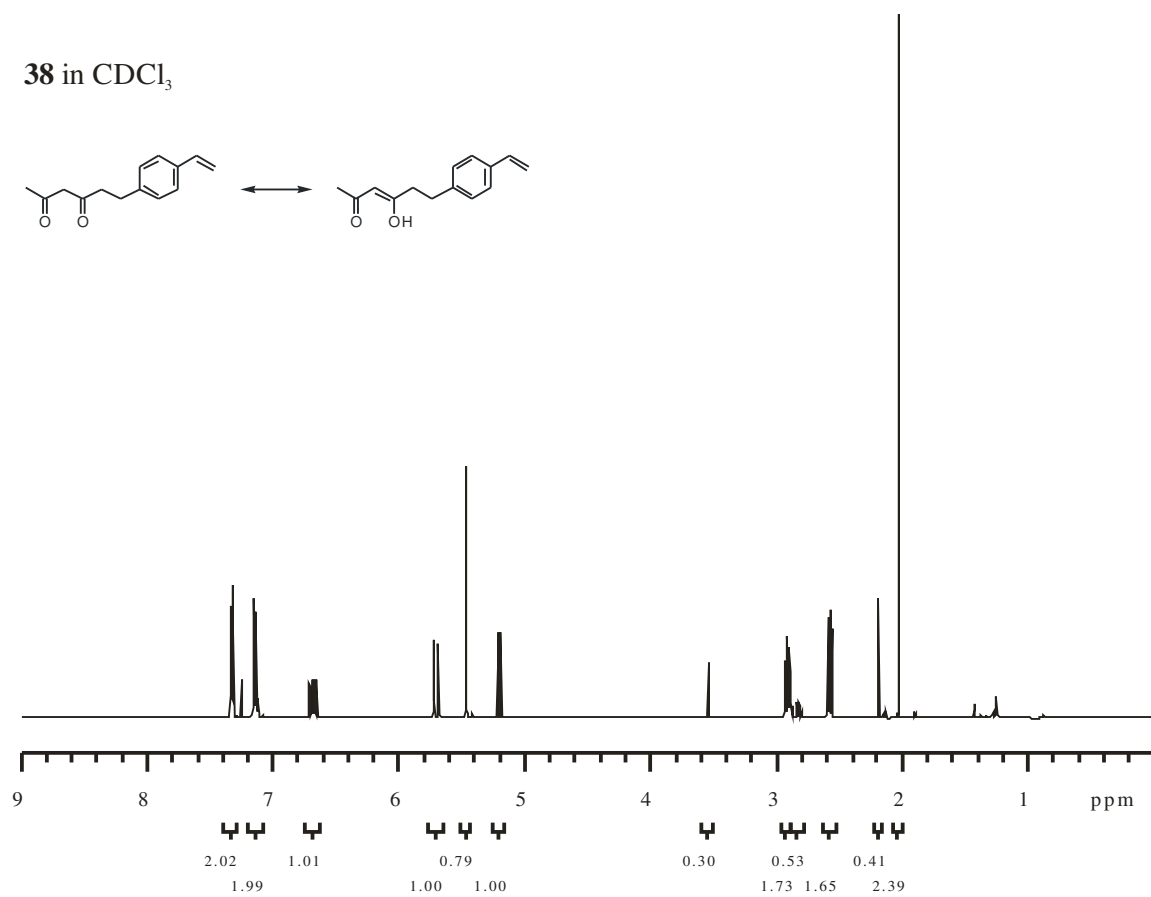


Abbildung A-14

**39** in CDCl<sub>3</sub>

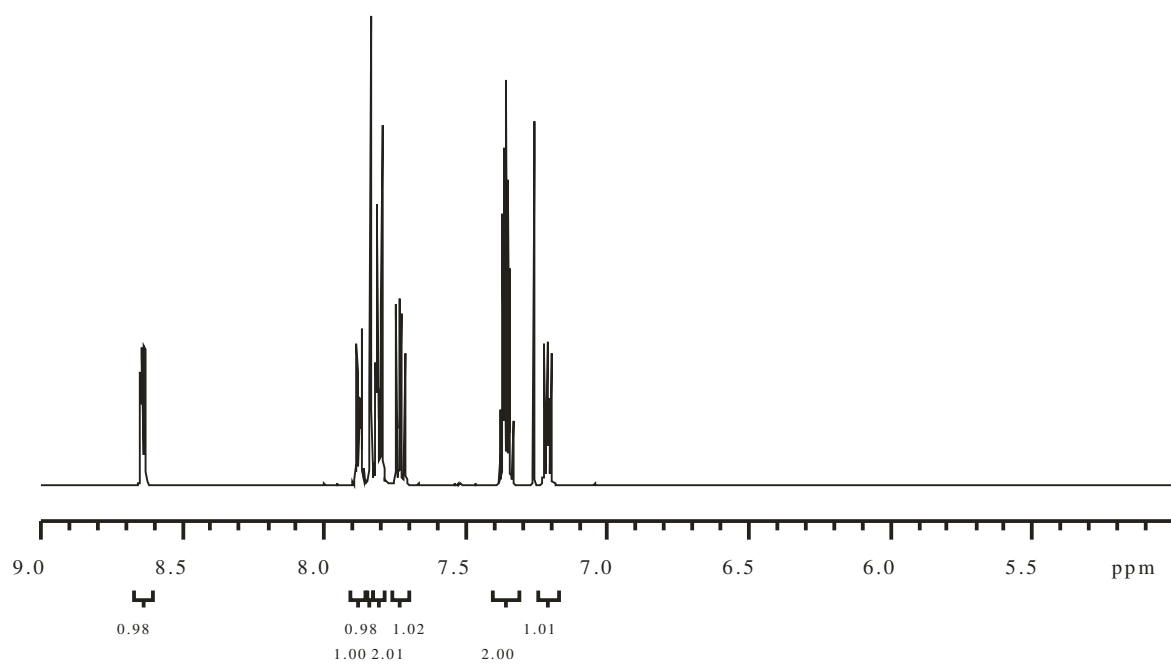
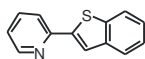


Abbildung A-15



**40** in CDCl<sub>3</sub>

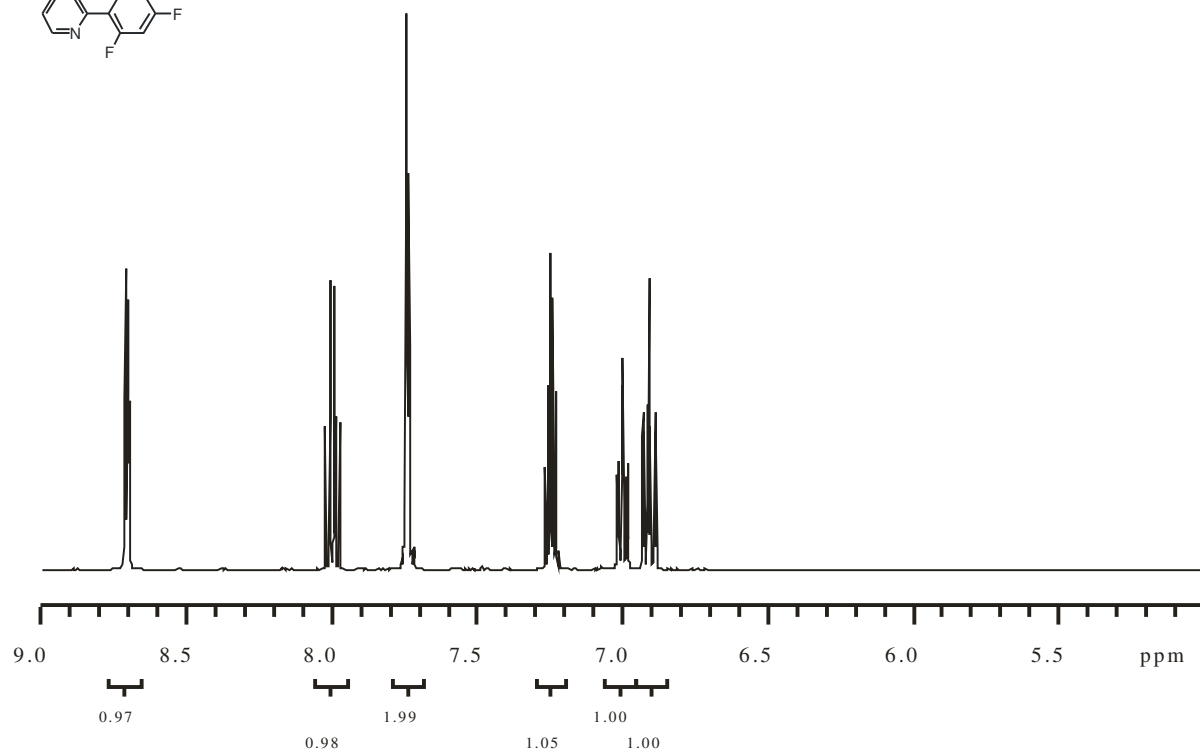
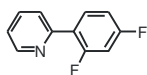


Abbildung A-16

**49** in CDCl<sub>3</sub>

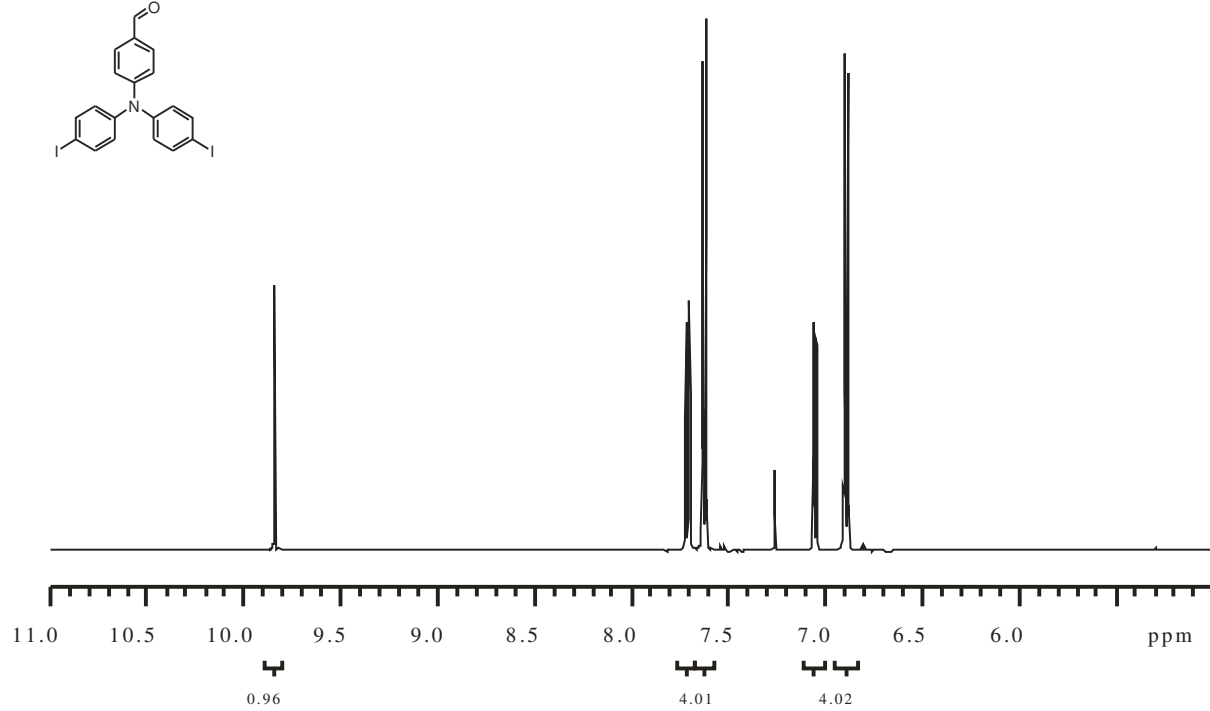
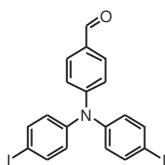


Abbildung A-17

**50a** in CDCl<sub>3</sub>

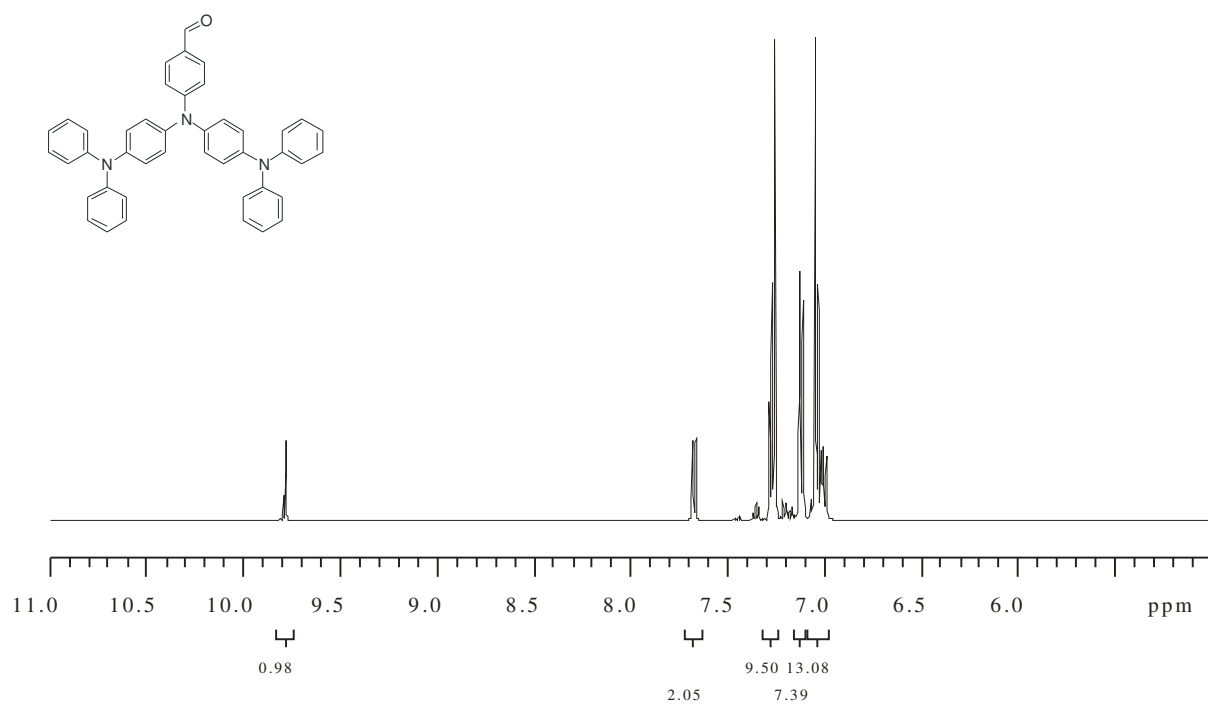


Abbildung A-18

**50b** in CDCl<sub>3</sub>

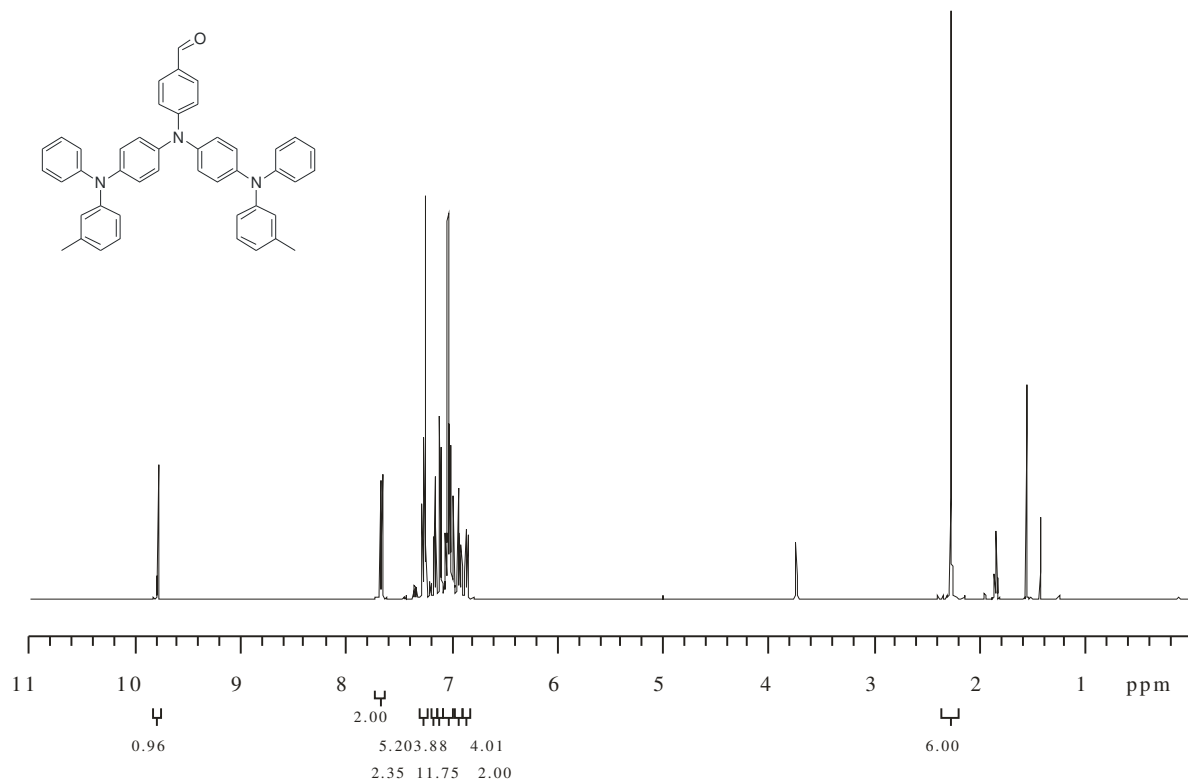


Abbildung A-19

**50c** in CDCl<sub>3</sub>

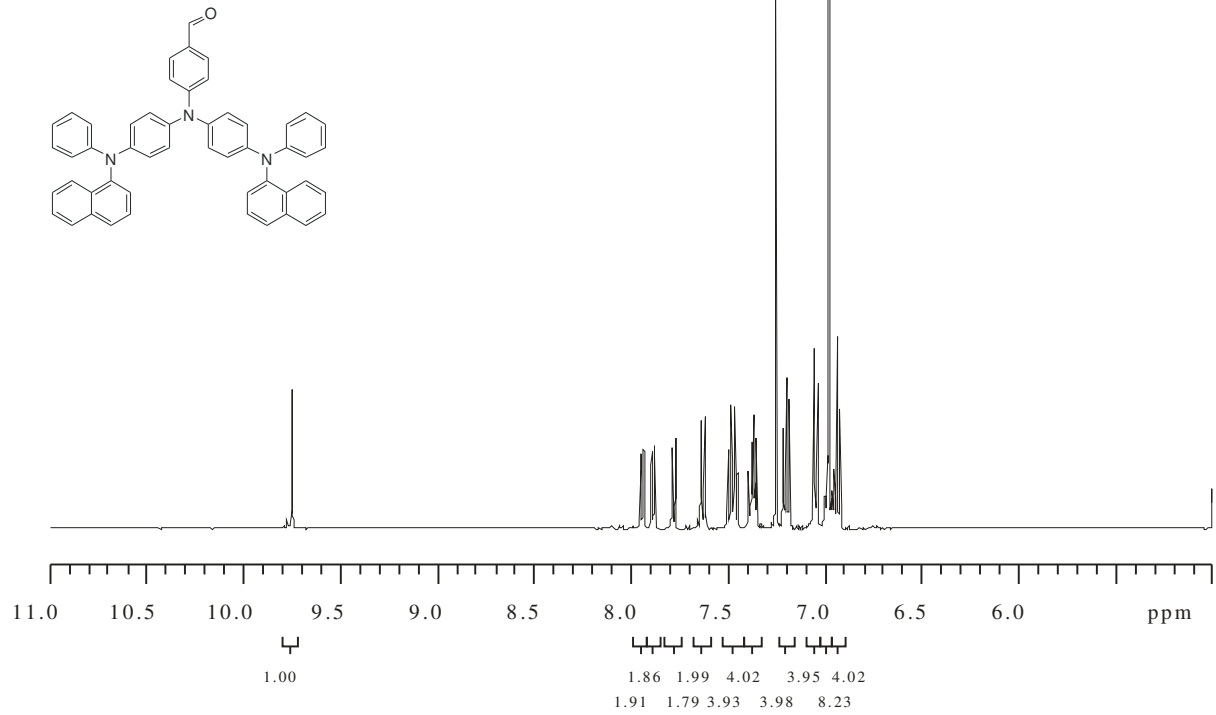


Abbildung A-20

**50d** in CDCl<sub>3</sub>

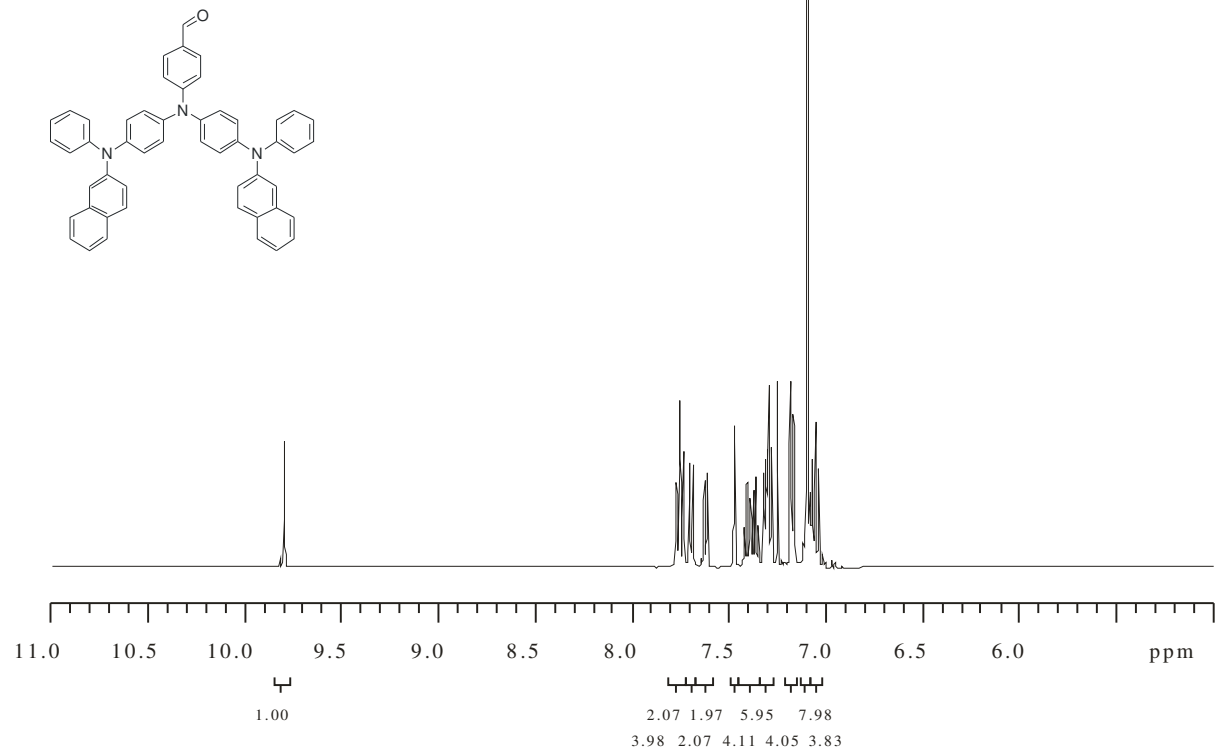


Abbildung A-21

**50e** in CDCl<sub>3</sub>

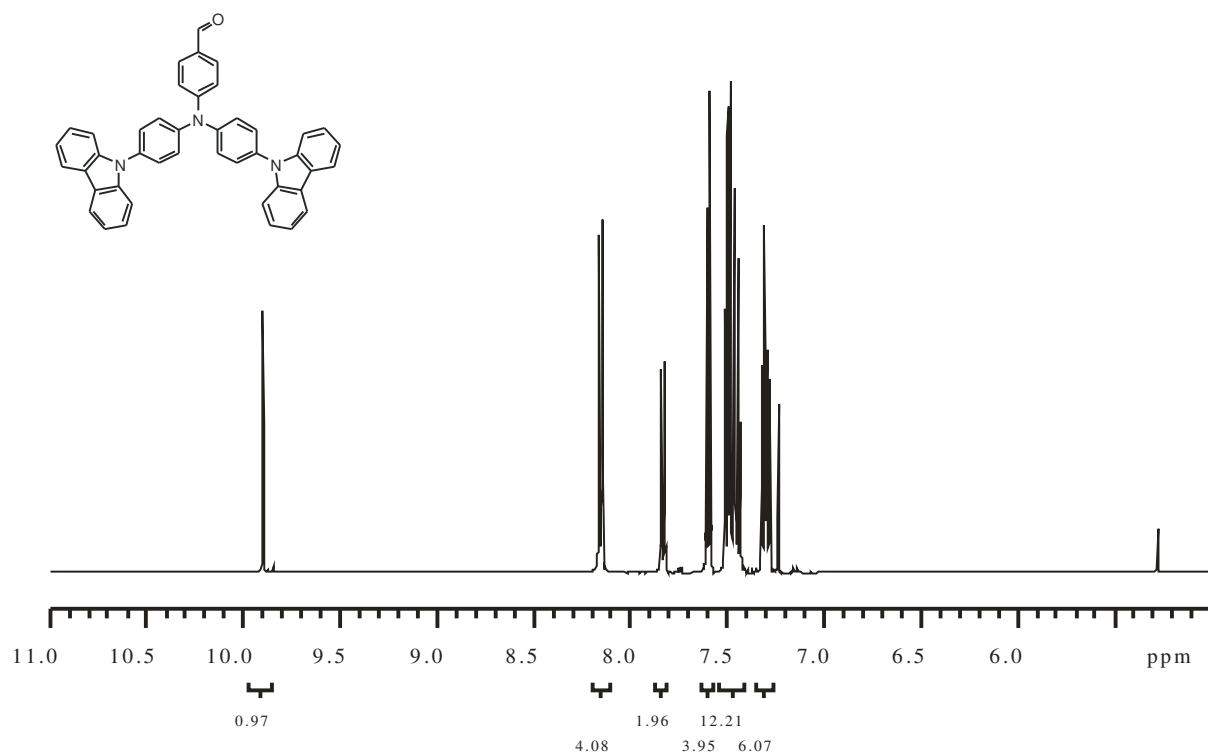


Abbildung A-22

**50f** in CDCl<sub>3</sub>

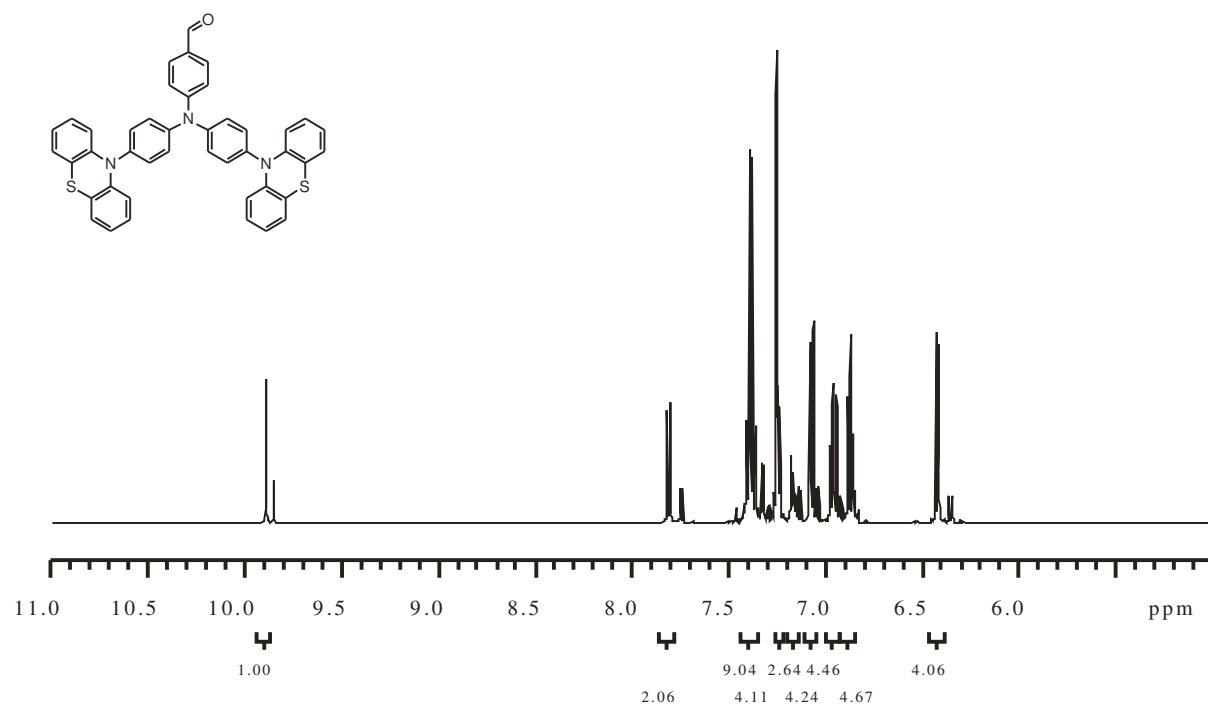


Abbildung A-23

**ML3a** in THF-d<sub>8</sub>

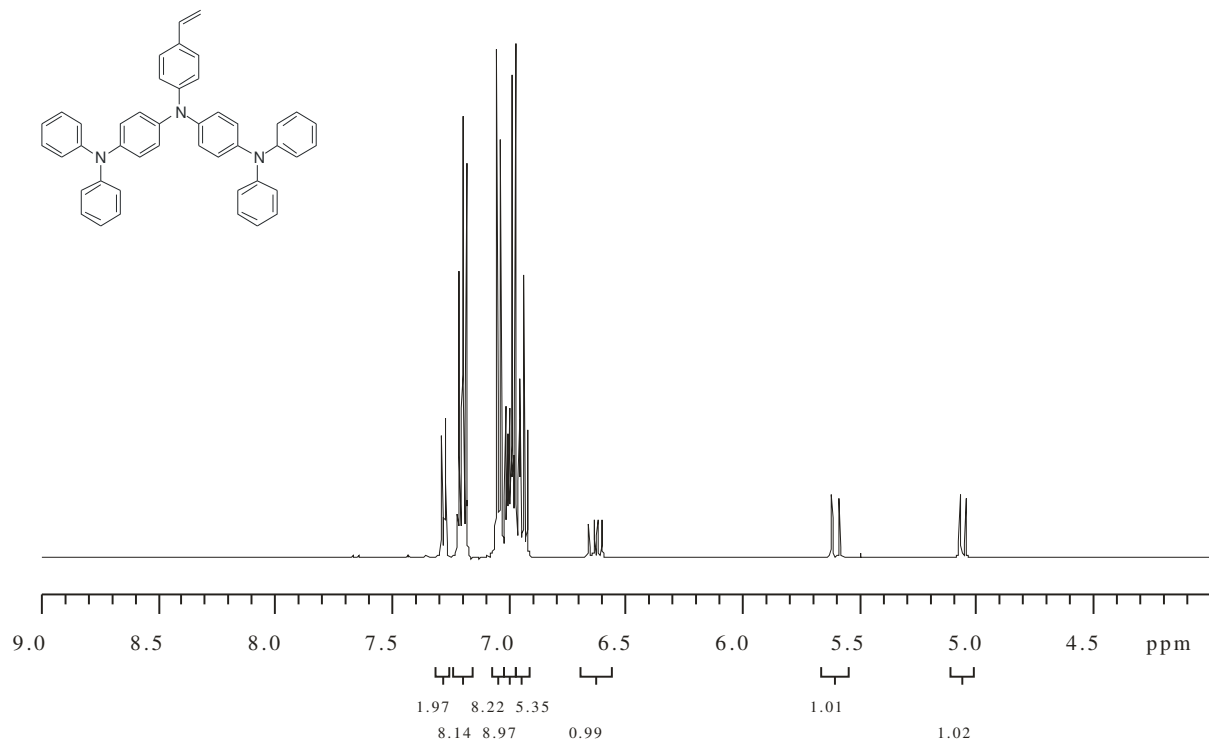


Abbildung A-24

**ML3b** in THF-d<sub>8</sub>

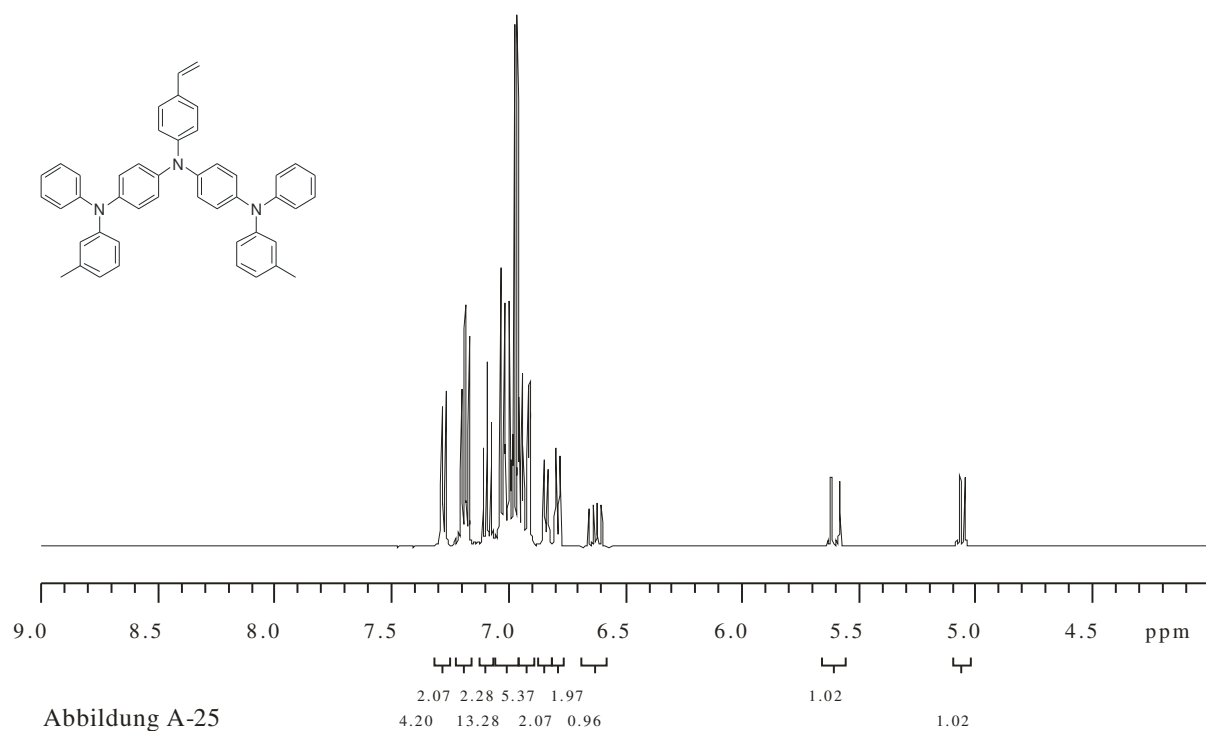


Abbildung A-25

ML3c in THF-d<sub>8</sub>

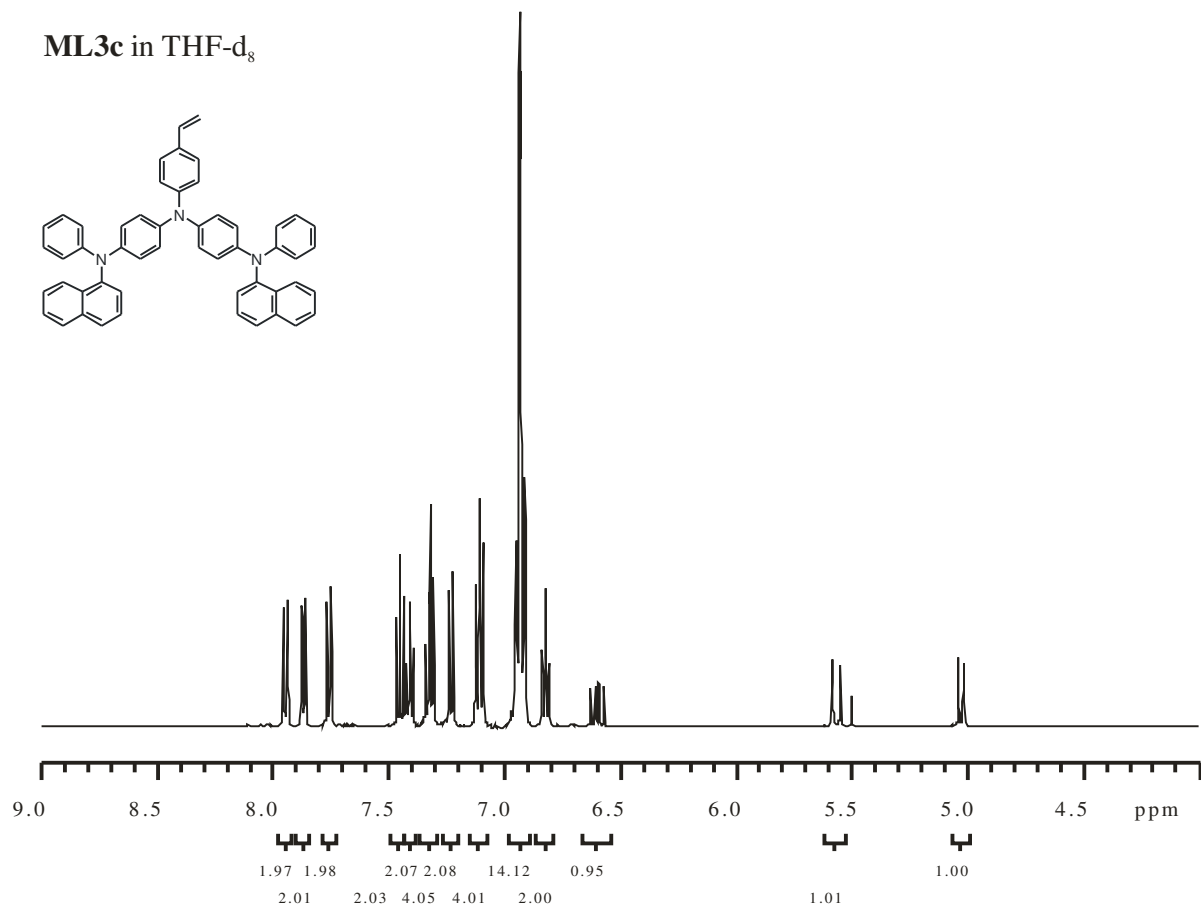


Abbildung A-26

ML3d in THF-d<sub>8</sub>

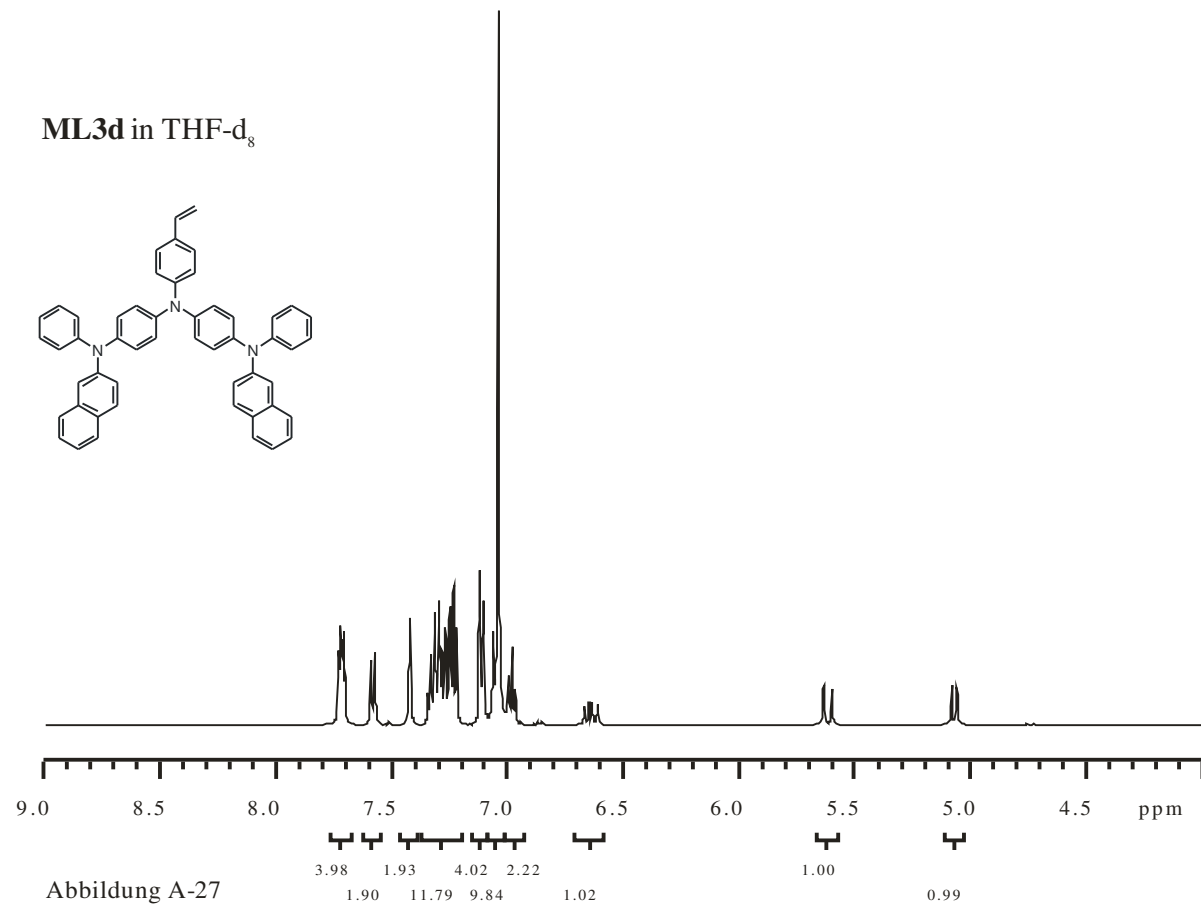
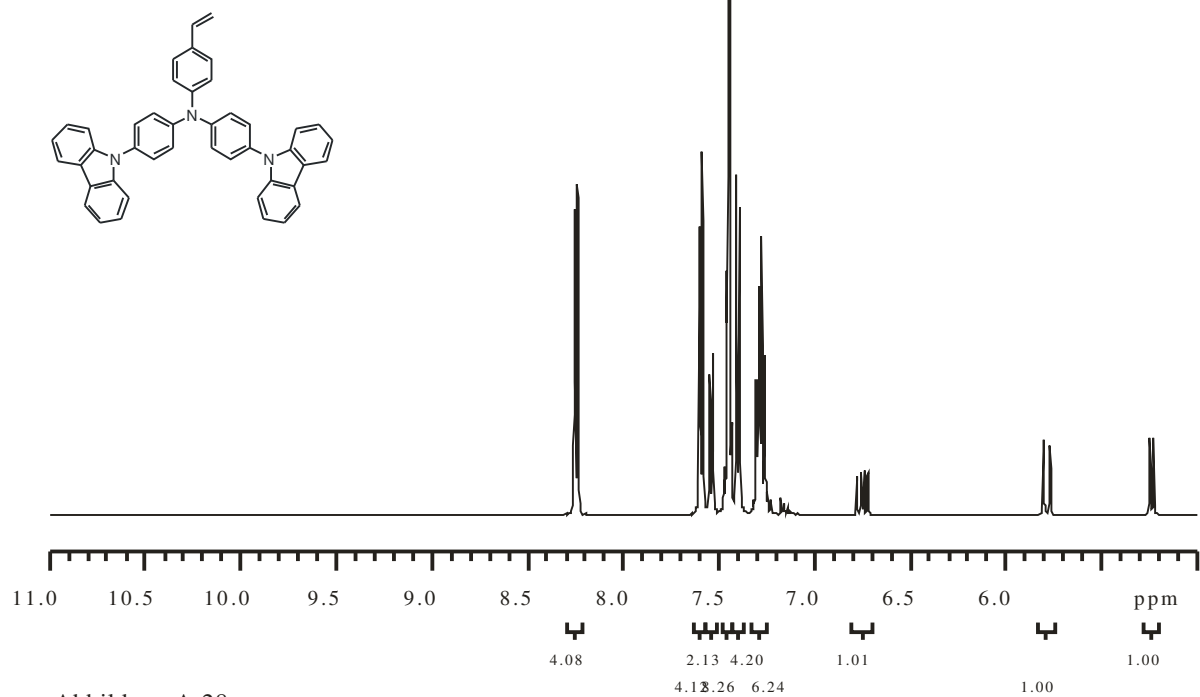
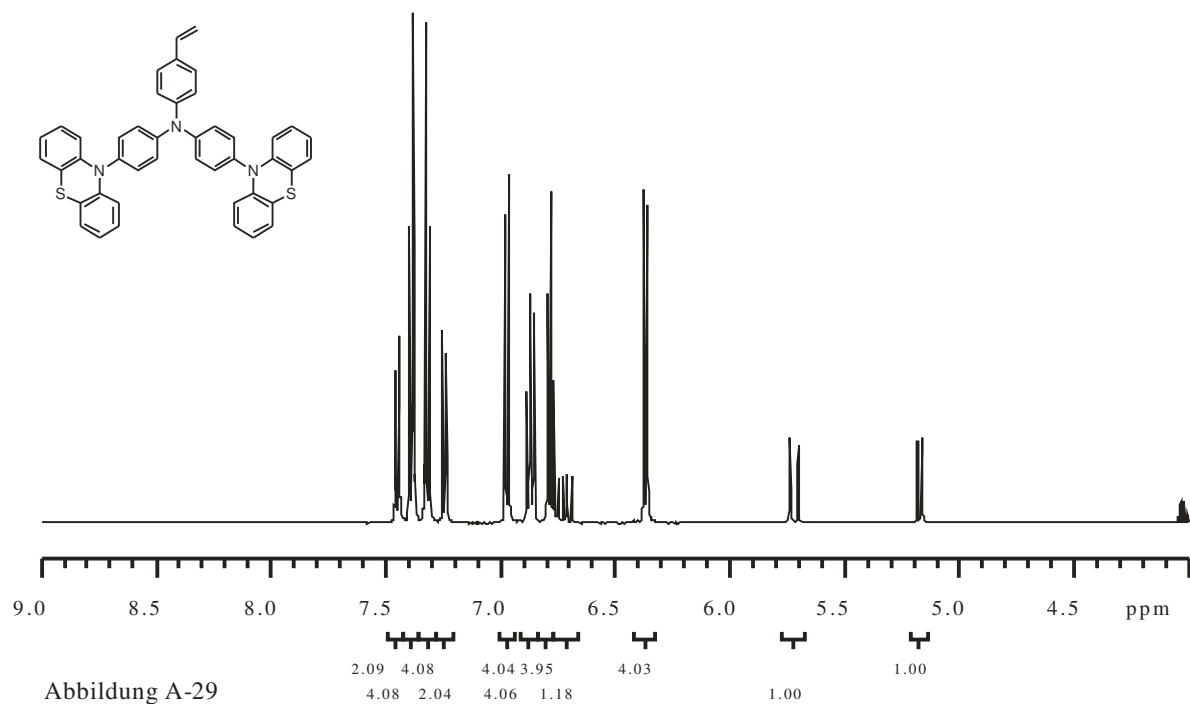


Abbildung A-27

ML3e in DMSO-d<sub>6</sub>



ML3f in THF-d<sub>8</sub>



**51a/b** in CDCl<sub>3</sub>

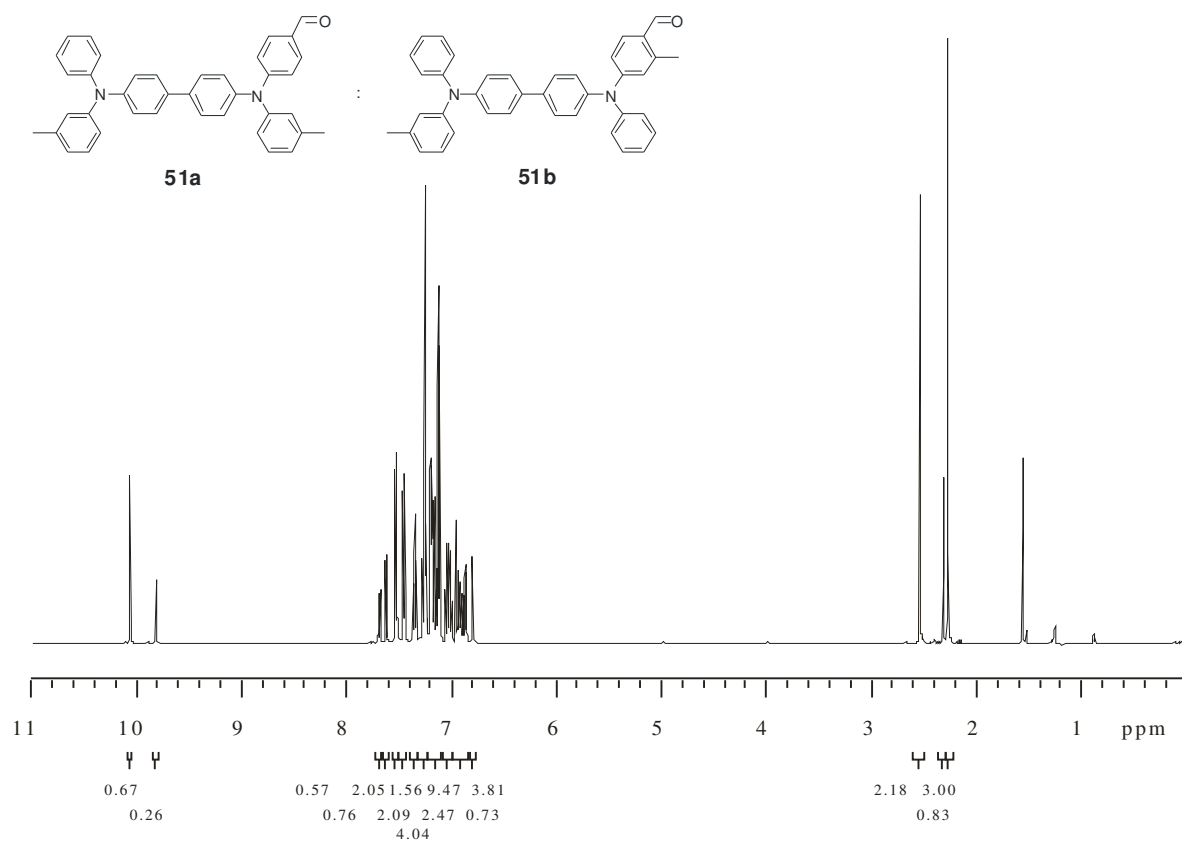


Abbildung A-30

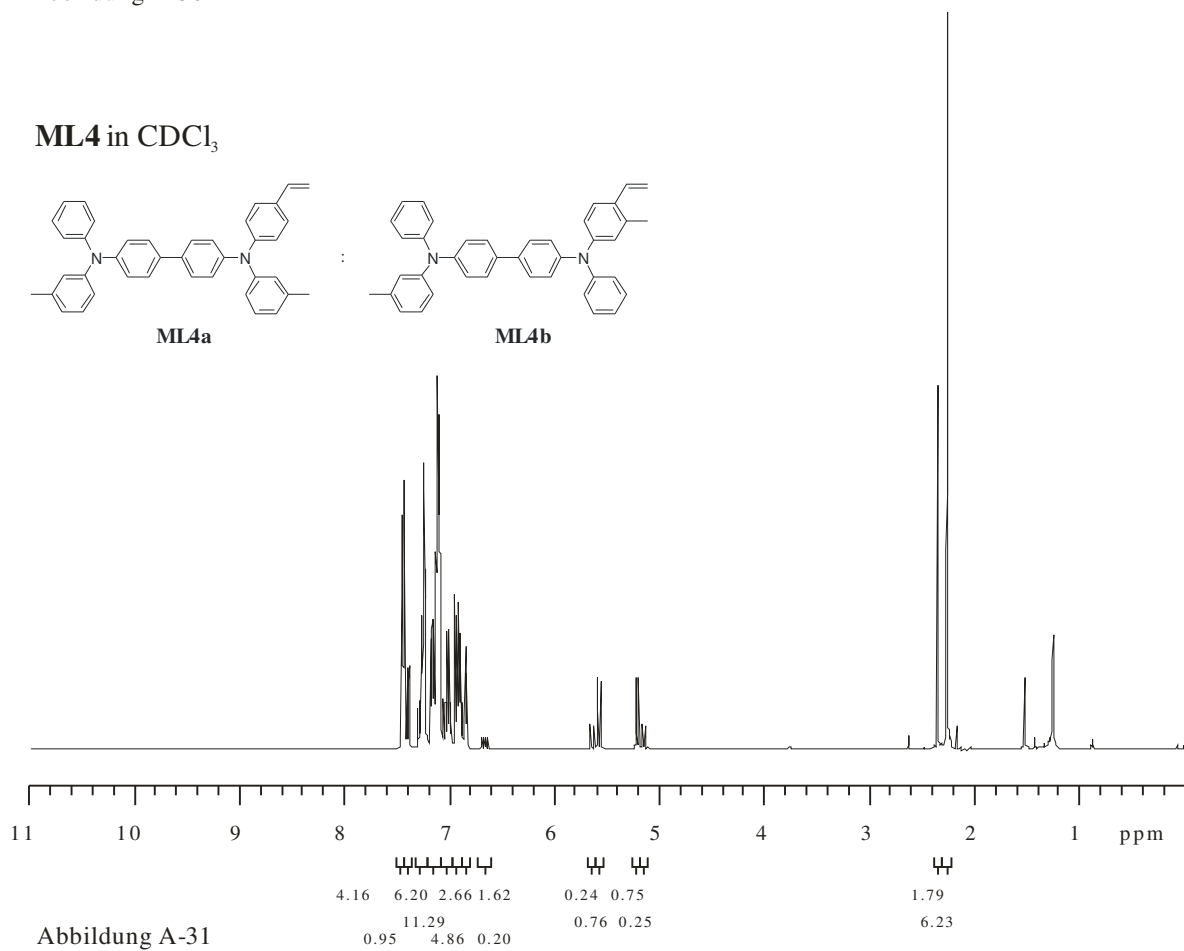


Abbildung A-31



56 in CDCl<sub>3</sub>

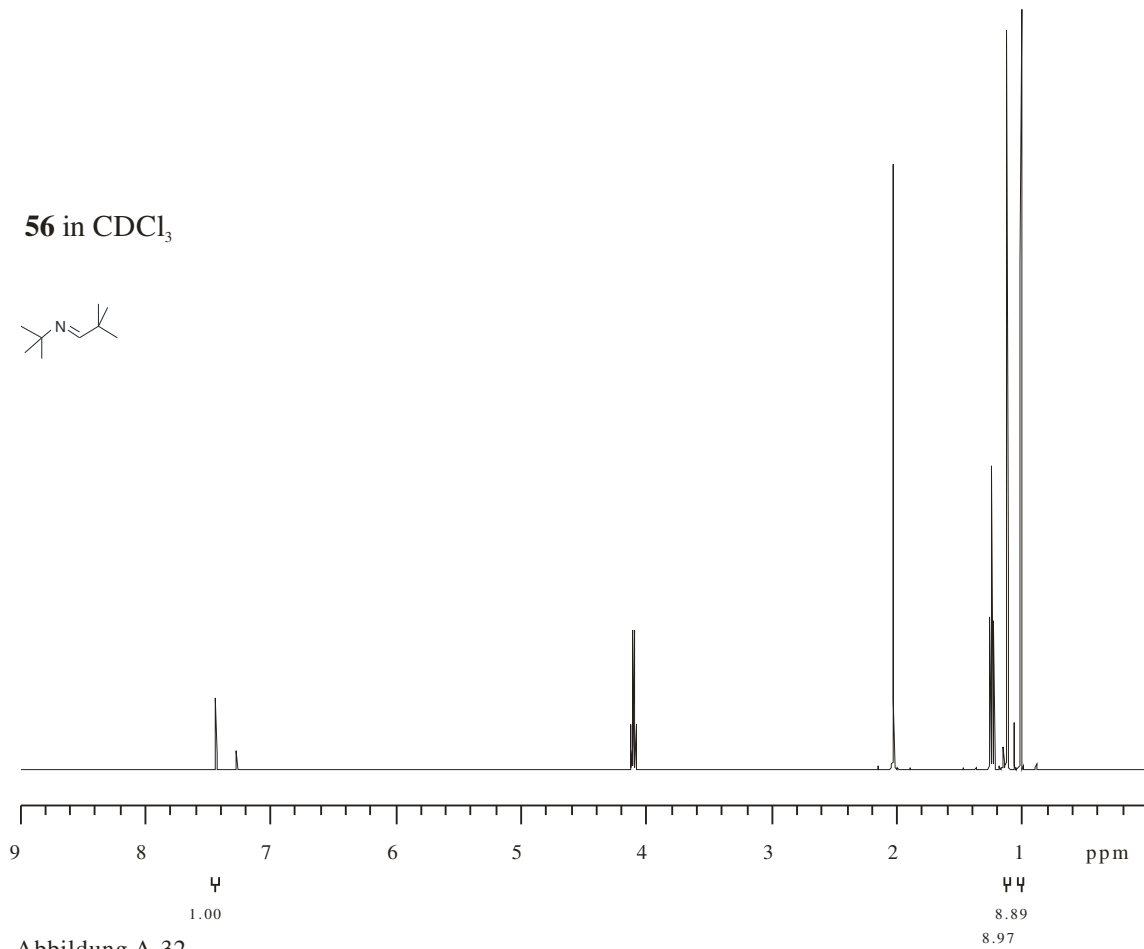
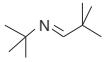


Abbildung A-32

56 in CDCl<sub>3</sub>

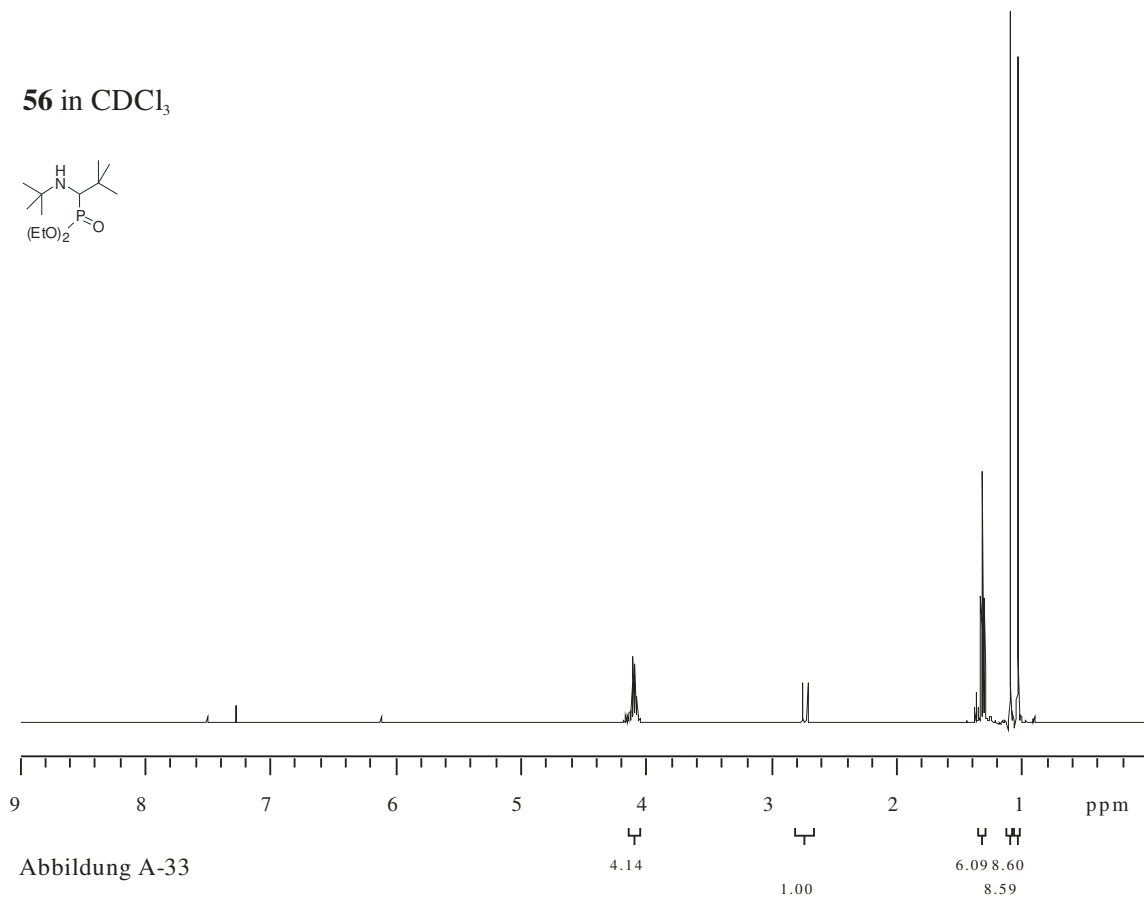
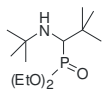
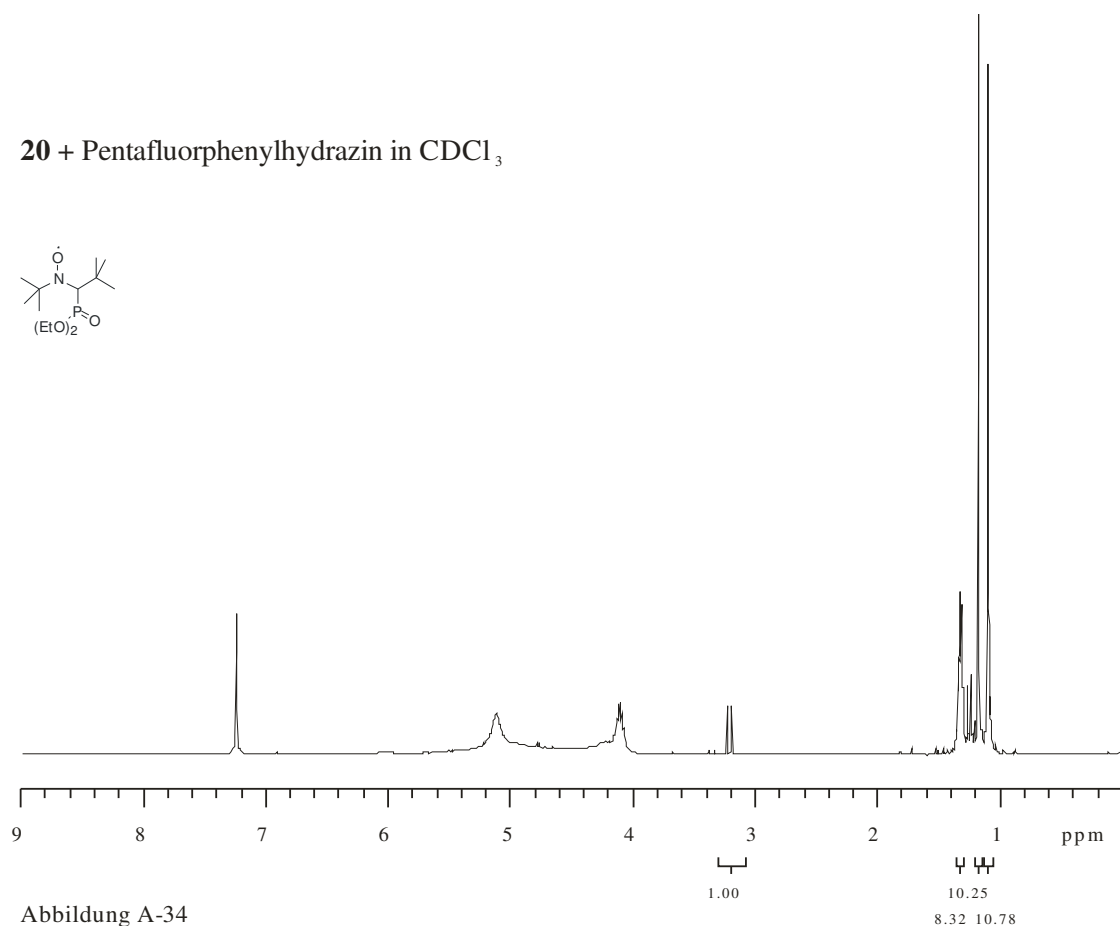
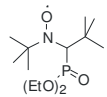
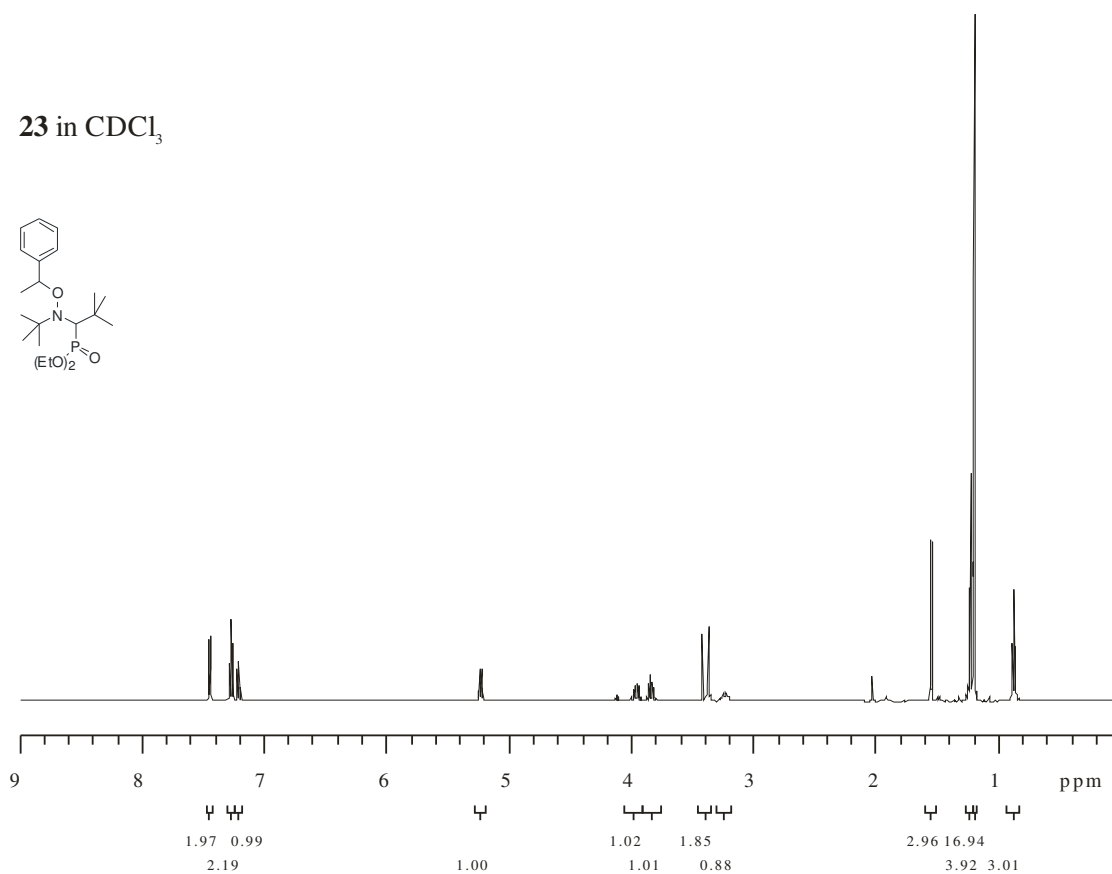
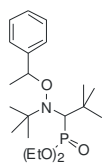


Abbildung A-33

**20 + Pentafluorphenylhydrazin in  $\text{CDCl}_3$**



**23 in  $\text{CDCl}_3$**



P1/1/TEG in CDCl<sub>3</sub>

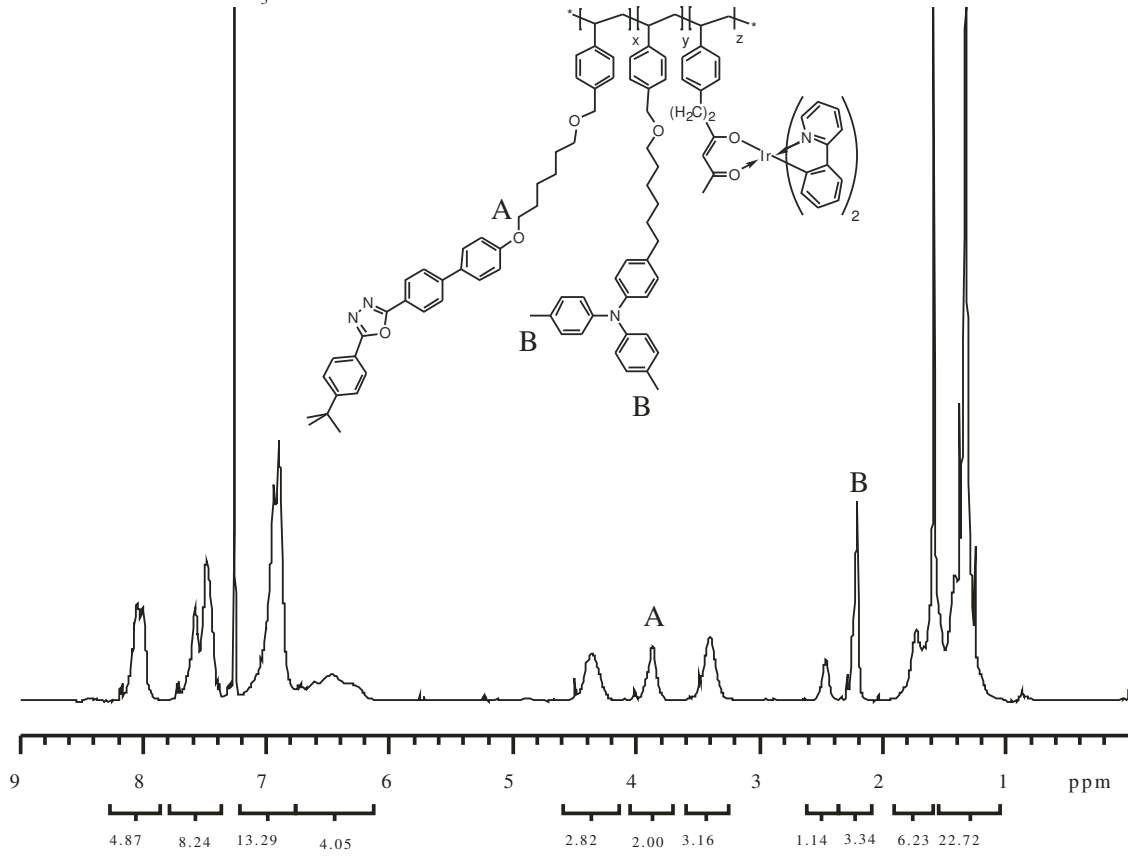


Abbildung A-36

P2/1/TEG in CDCl<sub>3</sub>

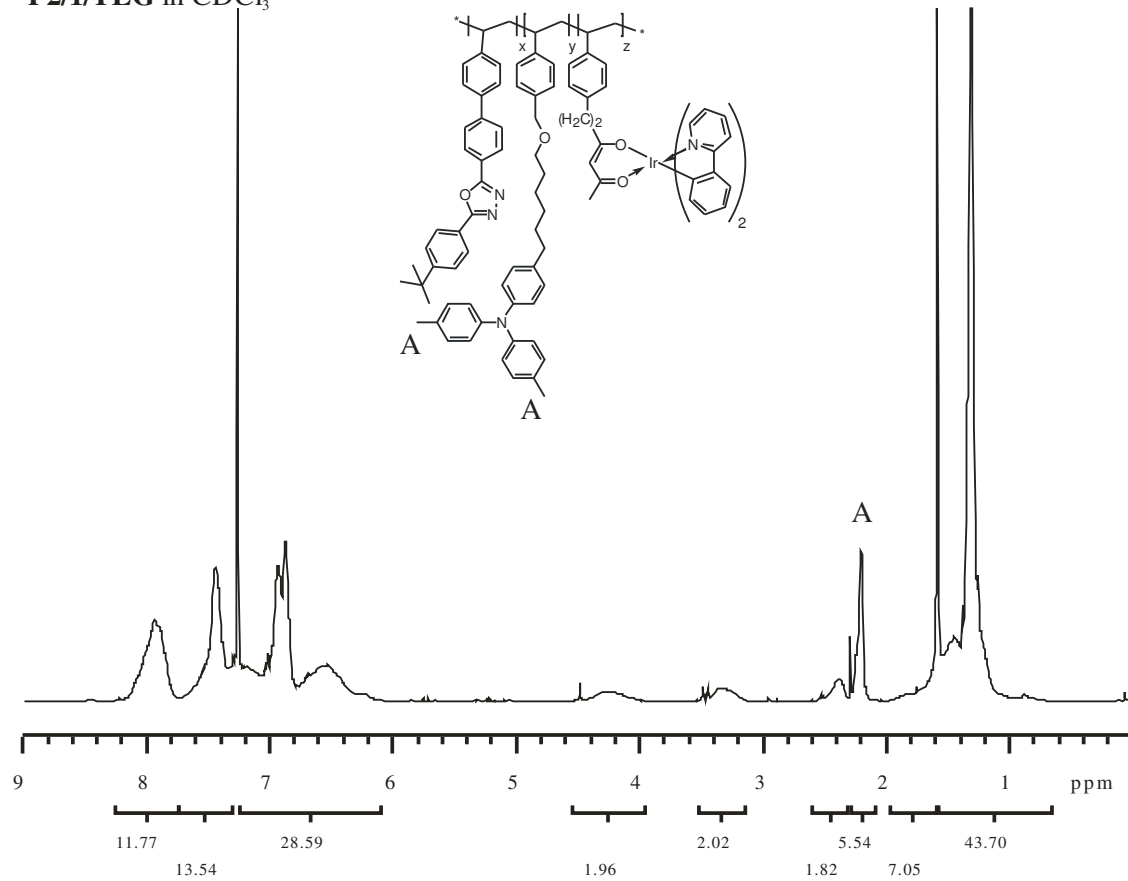


Abbildung A-37

**P2/2/TEG** in  $\text{CDCl}_3$

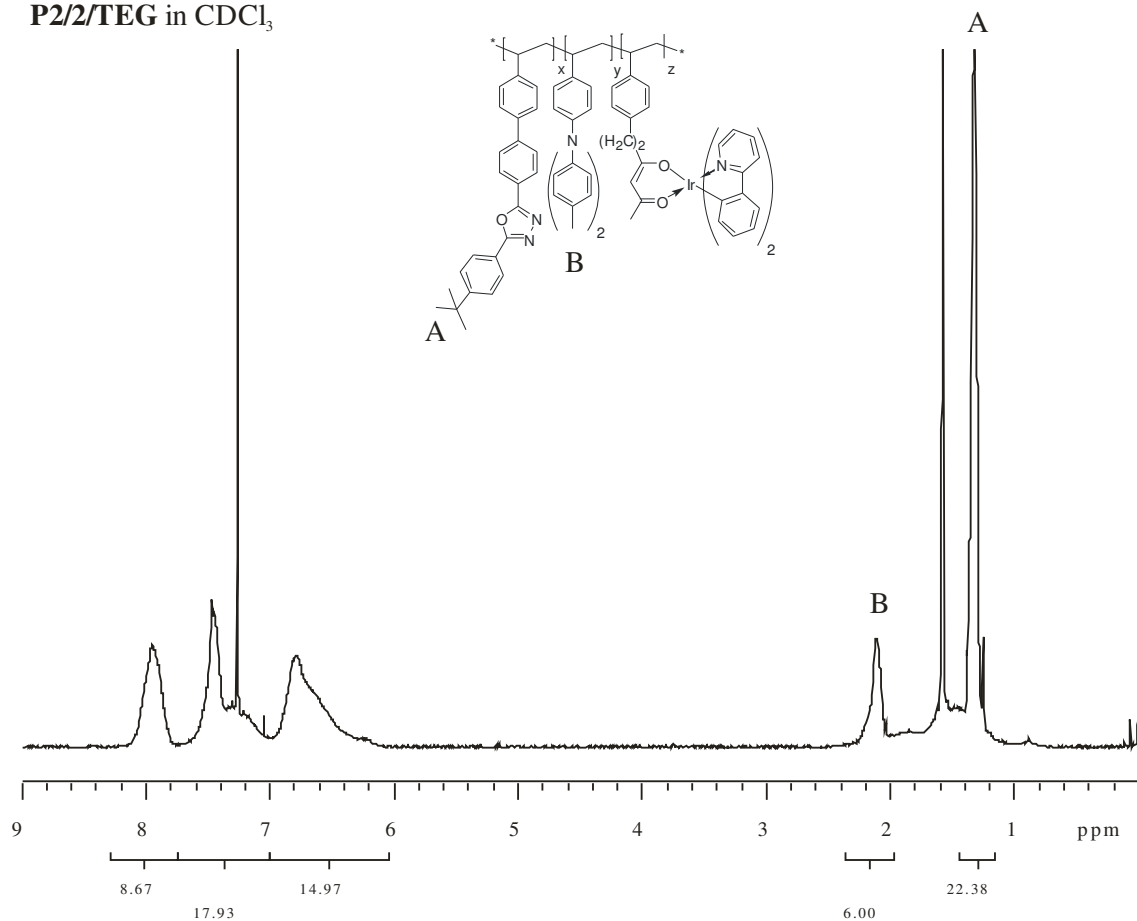


Abbildung A-38

**P5/3e** in  $\text{CDCl}_3$

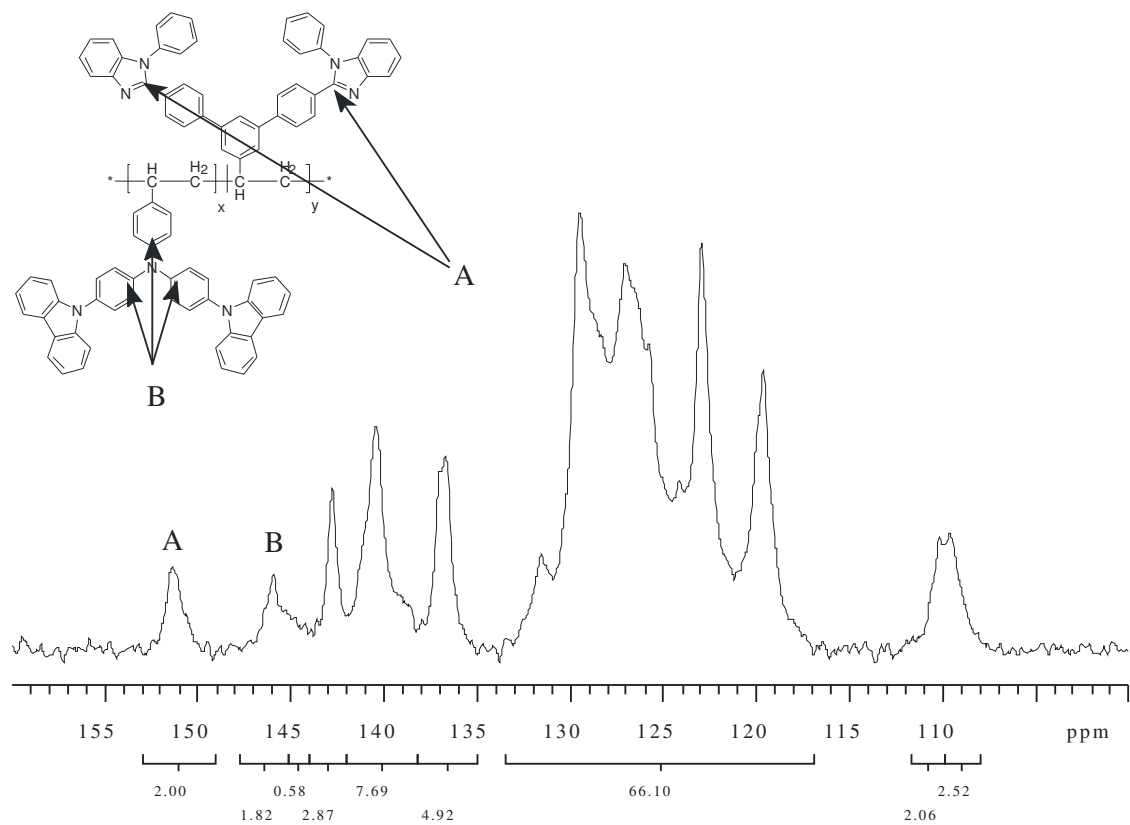


Abbildung A-39

**P2<sub>20</sub>block4<sub>5</sub>** in THF-d<sub>8</sub>

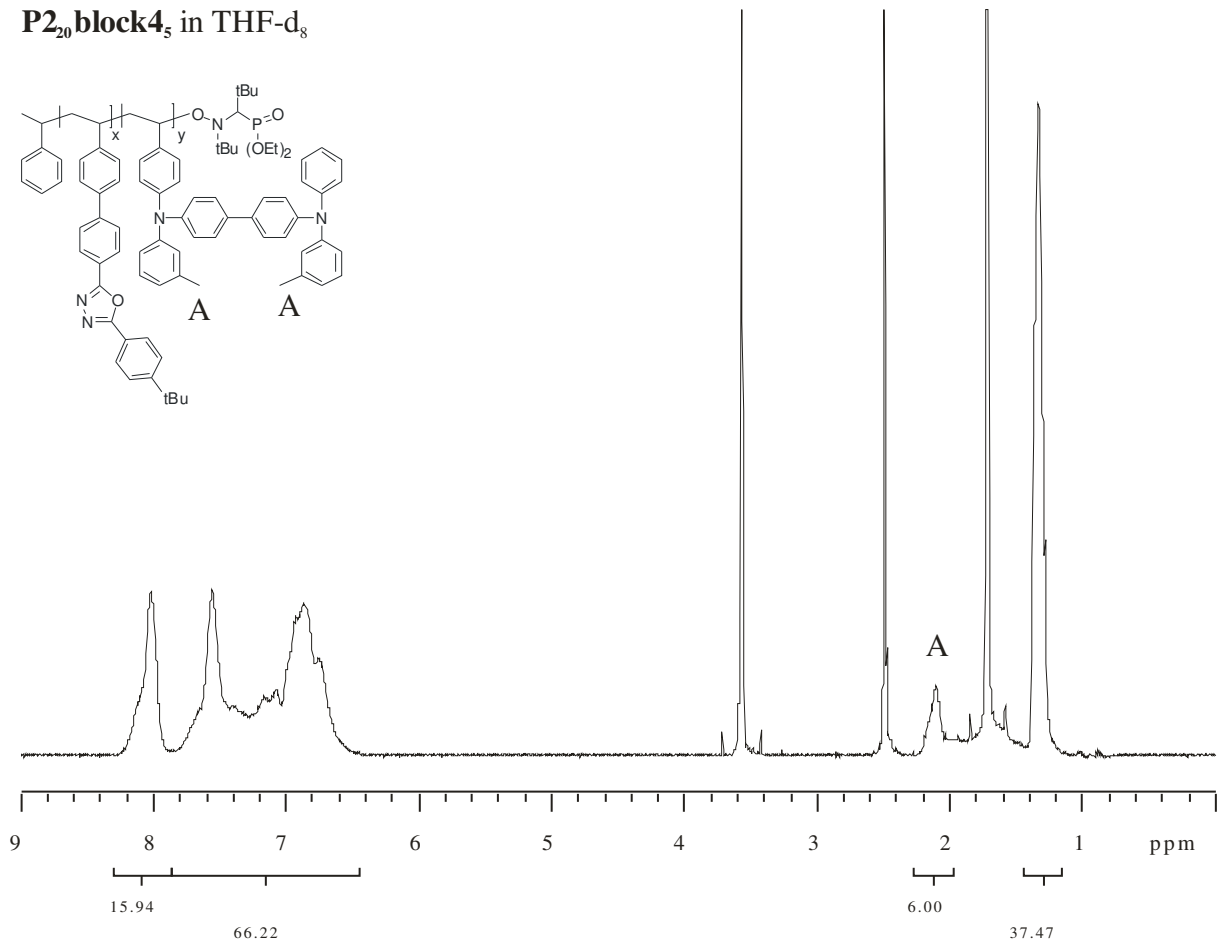
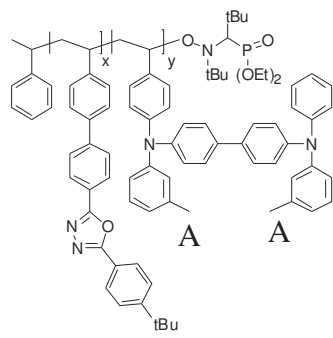


Abbildung A-40