

NEUE MATERIALIEN FÜR OPTOELEKTRONISCHE UND ELEKTRONISCHE BAUTEILE

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Dipl. Chem. Klaus Kreger
aus Wiesau/Opf.

Bayreuth 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Okt. 1999 bis April 2004 am Lehrstuhl der Makromolekularen Chemie I der Universität Bayreuth angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Datum der Einreichung der Arbeit: 27. April 2004

Datum des wissenschaftlichen Kolloquiums: 28. Juli 2004

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. H. G. Alt (Vorsitzender)

Prof. Dr. P. Strohrig (Erstgutachter)

Prof. Dr. R. Schobert (Zweitgutachter)

Prof. Dr. G. Krausch

Prof. Dr. H.-W. Schmidt

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1999 bis April 2004 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Strohriegl am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I an der Universität Bayreuth angefertigt.

Ihm möchte ich besonders danken für die interessante und anwendungsbezogene Aufgabenstellung sowie seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. An dieser Stelle sei ihm auch dafür gedankt ein Fachgebiet bearbeiten zu dürfen, welches einer regen und interessanten Kooperation zwischen universitären und industriellen Arbeitsgruppen bedurfte.

Herrn Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt danke ich für die Überlassung eines gut ausgestatteten Laborplatzes an seinem Lehrstuhl.

Für die finanzielle Unterstützung sei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), der Philips GmbH und der Merck KGaA im Rahmen des Verbundvorhabens POLI-TAG sowie der Europäischen Union im Rahmen des EUROLED/TMR-Projekts und des EUROFET/TMR-Projekts gedankt.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern von den Philips Research Laboratories in Eindhoven (Niederlande) für die freundliche Aufnahme während meines Aufenthalts im Oktober 2002. Insbesondere Dr. Dago de Leeuw danke ich für die offene und unermüdliche Diskussionsbereitschaft bei zahlreichen Gesprächen. Bei Dr. Bart-Hendrik Huismann und bei Dr. Sepas Setayesh bedanke ich mich für die Präparation von organischen Transistoren und der Bestimmung der Transfercharakteristiken sowie der Transistorbeweglichkeiten.

Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern von Merck in Southampton (England). Dank gebührt Dr. Iain McCulloch und Dr. Maxim Shkunov für die ausführliche Diskussionsbereitschaft. David Sparrow danke ich für die Bestimmung der Transistorkennlinien von flüssigkristallinen Verbindungen und Reaktivmesogenen unter verschiedenen Bedingungen.

Darüber hinaus bin ich einer Reihe von Personen an der Universität Bayreuth zu Dank verpflichtet.

Dabei möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit mit dem Mitarbeitern des Lehrstuhl Experimentalphysik II von Prof. Dr. Manfred Schwoerer bedanken. Prof. Dr. Wolfgang Brütting (Universität Augsburg), Michael Cölle, Dr. Stefan Forero-Lenger, Jürgen Gmeiner, Anton Mückl und Thomas Stübinger seien für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft gedankt. Dr. Stefan Berleb gilt mein Dank für die Präparation und Charakterisierung von organischen Zweischichtdioden.

Bei Daniela Grote (OC I) bedanke ich mich für die präzisen Aufnahmen von zweidimensionalen NMR-Spektren an den linearen und den gewinkelten Verbindungen.

Bei Prof. Dr. Lothar Kador (Experimentalphysik IV), Dr. Reiner Giesa (MCI) und Dr. Axel Eisenman (MCI) bedanke ich mich für die Durchführung von verschiedenen MOPAC- und Force-Field-Kalkulationen an sternförmigen und linearen Molekülen.

Oskar Lafuente (MCI) gebührt Dank für die röntgenographischen Untersuchungen und der regen Diskussionsbereitschaft bzgl. der sternförmigen, linearen und gewinkelten Verbindungen.

Bei Markus Bäte (MCI) bedanke ich mich für die Aufnahme der MALDI-TOF-Spektren. Ebenso möchte ich mich für die Herstellung von organischen Leuchtdioden mittels kombinatorischen Aufdampfverfahrens sowie der damit verbundenen aufwändigen Charakterisierung bedanken.

Dr. Jolita Ostrauskaite gilt Dank für die cylovoltammetrische Bestimmung der elektronischen Niveaus.

Mein Dank gilt auch den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern in unserem Labor: Doris Hanft, Dr. Kathrin Kürschner, Dr. Christoph Hohle, Dr. Markus Jandke, Dr. Jörg Schröder, Martin Sonntag, Dr. Thomas Pfeuffer und Heiko Thiem für ihre Hilfsbereitschaft bei den größeren und kleineren Dingen im Laboralltag und ihre stete Diskussionsbereitschaft. Bedanken möchte ich mich bei meinem Nachfolger Martin Sonntag für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch unseren technischen Assistentinnen Doris Hanft für ihr großes Engagement bei der Synthese von zahlreichen Verbindungen, sowie Daniela Kropp für ihre Unterstützung im GPC-Labor.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen weiteren technischen Angestellten und Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mir bei vielen kleineren und größeren Problemen des Laboralltags behilflich waren.

Zu tiefem Dank verpflichtet bin ich vor allem gegenüber meinen Eltern, die mich in jeder erdenklichen Situation unterstützt haben. Ebenso großen Dank gebührt meinen beiden Brüdern Gerhard und Wolfgang und all meinen Freunden für ihre aufopfernde Hilfsbereitschaft bei all den ‚kleinen Dingen des Alltags‘. Insbesondere ihr Verständnis und ihr stets offenes Ohr bei kleineren und größeren Problemen sowie die zahlreichen Aufmunterungen waren von unschätzbarem Wert.

Abkürzungsverzeichnis

Moleküle und Polymere:

6T	Sexithiophen	PFO	Poly(9,9-dioctylfluoren)
a-Si:H	amorphes Silizium	PIF	Poly(indenofluoren)
AlQ ₃	Tris(quinolinolato)-aluminium	PHS	Poly(hydroxystyrol)
BCP	Bathocuproine	PMMA	Polymethylmethacrylat
C	Carbazol	PPP	Poly(p-phenylen)
DH6T	α,ω -Dihexylsexithiophen	ladder-PPP	leiterartiges Poly(p-phenylen)
DMF	Dimethylformamid	PPV	Poly(p-phenylenvinylen)
DMSO	Dimethylsulfoxid	PS	Polystyrol
F	Fluoren	PSS	Polystyrolsulfonat
F8T2	Poly(9,9-dioctylfluoren-co-bithiophen)	PT	Polythiophen
FFD	N,N',N'',N'''-tetrakis(9,9-dimethyl-2-fluorenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine	PTV	Polythiophenvinylen
F-TBB	1,3,5-Tris(4-fluorobiphenyl-4'-yl)benzol	PVC	Polyvinylchlorid
ITO	Indiumzinnoxid (indium tin oxide)	PVK	Polyvinylcarbazol
MTBDAB	1,3,5-Tris{N-[4-bis(4-methylphenyl)aminophenyl]-N-(4-diphenylaminophenyl)-amino}benzol	Spiro-6 Φ	2,2',7,7'-Tetrakis(biphenyl)-9,9'-spirobifluoren
MTDATA	4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamin	Spiro-TAD	2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren
Ni(COD) ₂	Nickeldi(cyclooctadien)	TAPC	1,1-Bis(di-4-tolylamino-phenyl)-cyclohexan
NPD	N,N'-Bis(1-naphtyl)-N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine	TAZ	3-(4'-t-Butylphenyl)-4-phenyl-5-(4''-biphenyl)-1,2,4-triazol
NPF	N,N'-Bis(1-naphtyl)-N,N-diphenyl-[fluorenyl]-2,7-diamine	TPB	1,1,4,4-Tetraphenylbutadien
OTS	Octadecyltrichlorosilan	TCTA	Tris(N-carbazolyl)-triphenylamin
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)	THF	Tetrahydrofuran
PA	Polyacetylen	TDATA	4,4',4''-Tris(diphenylamino)triphenylamin
PANI	Polyanilin	TPD	N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine
PE	Polyethylen	TPQ	Tris(phenylquinoxaline)-benzol
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)		
PES	Polyethylensulfid		
PF	Polyfluoren		

Bauteilbezeichnungen/-elemente:

AM	Aktivmatrix (active matrix)
AMFPD	AM-Flachbildschirm (active matrix flat panel display)
AMOLED	AM-organisches Leuchtdiodendisplay (active matrix organic light emitting diode display)

AMLCD	AM-Flüssigkristallbildschirm (active matrix liquid crystal display)	Methoden/Größen:	
CCD	Charge Coupled Device (CCD-Kamera)	APT	Attached Proton Test (NMR)
CRT	Kathodenstrahlröhre (cathode ray tube)	cd	Candela
EML	Emissionsschicht (emissive layer)	COSY	Correlated Spectroscopy (NMR)
ETL	Elektronentransportschicht (electron transport layer)	CV	Cyclovoltammetrie
D	Drain-Elektrode	d	Duplett (NMR)
G	Gate-Elektrode	δ	chemische Verschiebung (NMR)
HBL	Lochblockerschicht (hole blocking layer)	DSC	Differentialrasterkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
HTL	Löchertransportschicht (hole transport layer)	$E_{g(opt.)}$	(Optische) Bandlücke (gap; opt. Spektroskopie)
LCD	Flüssigkristalldisplay (liquid crystal display)	EL	Elektrolumineszenz
MESFET	Metall-Halbleiter Feldefekttransistor (metal-semiconductor field effect transistor)	g	Glasübergang (DSC)
MIS-Diode	Metal-Isolator-Halbleiter-Diode (metal-insulator-semiconductor)	GC	Gaschromatographie
MISFET	Metal-Isolator-Halbleiter-Feldefekttransistor	GPC	Gelpermationschromatographie
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter Feldefekttransistor (metal-oxide-semiconductor)	HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence (NMR)
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light emitting diode)	HPLC	Hochdruckchromatographie (High Pressure Liquid Chromatography)
OFET	Organischer Feldefekttransistor	i	Isotrop
OTFT	Organischer Dünnschichttransistor (thin film transistor)	IC	Internal Conversion (opt. Spektroskopie)
PDA	personal data assistant (Taschencomputer)	ISC	Intersystem Crossing (opt. Spektroskopie)
PLED	Polymere Leuchtdiode (polymeric light emitting diode)	IR	Infrarotspektroskopie
RFID	Radiofrequenzidentifikationslabel (radio frequency identity tag)	IS	interner Standard (GPC)
S	Source-Elektrode	lm	Lumen
TFT	Dünnschichttransistor	m	Multiplett (NMR)
		M_g	Molekulargewicht
		M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts (GPC)
		M_{peak}	Maximum des Molekulargewichts (GPC)
		M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts (GPC)
		MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time of Flight
		MPLC	Mitteldruckchromatographie (Medium Pressure Liquid Chromatography)
		MS	Massenspektroskopie
		n	nematisch (DSC)

NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)	MTR	Multiple Trapping and Release
PL	Photolumineszenz- (spektroskopie)	OA	oxidative Addition
ppm	parts per million (NMR)	OG	Organisches Glas
q	quadruplett (NMR)	PF	Poole-Frenkel-(Gesetz/Faktor)
RI	Brechungsindex (refractive index)	PTK	Phasentransferkatalysator
Smp.	Schmelzpunkt (DSC)	RE	reduktive Eliminierung
s	Singulett (NMR)	RS	Richardson-Schottky- (Gleichung)
S _{0,1...}	Singulett(zustand) (opt. Spektroskopie)	RT	Raumtemperatur
sr	Steradian	SCLC	raumladungsbegrenzter Strom (Space Charge Limited Current)
t	Triplett (NMR)	SE	Singulettexciton
T _{0,1...}	Triplett(zustand) (opt. Spekt- roskopie)	TE	Tripletexciton
TGA	Thermogravimetrieanalyse	TM	Transmetallierung
UPS	UV- Photoemissionsspektroskopie	TON	Turn Over Number
UV/vis	Ultraviolett/sichtbarer Spekt- ralbereich (visible)	U/min	Umdrehung pro Minute (Spin- coating)
XPS	Röntgenphotoelektronenspekt- roskopie	VB	Valenzband
		VL	Vakuumlevel

Sonstiges:

CB	Leitungsband (conduction band)
DOS	Dichte der Zustände (Density of states)
E _C	(energt. Lage des) Leitungs- bandes
E _F	(energt. Lage des) Fermi- niveaus
E _i	(energt. Lage des) intrinsi- schen Fermi-niveaus
E _v	(energt. Lage des) Valenz- bandes
FN	Fowler-Nordheim-(Theorie)
HOMO	Höchstes besetztes Molekül- orbital (Highest Occupied Mo- lecular Orbital)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Mo- lekülorbital (Lowest Unoccu- pied Molecular Orbital)
MKG	(max.) Kristallwachstumsge- schwindigkeit

Größen und Konstanten

C_i	Kapazität/Fläche (des Isolators)	L (phys.)	Leuchtdichte [cd/m^2]
d	Schichtdicke [m]	L (Tr.)	Länge (des Leitungschanals) [m]
Δ	vakuum level shift [eV]	λ	Wellenlänge [nm]
e	Elementarladung [$C = \text{As}$]	M (phys.)	Spez. Lichtausstrahlung [lux]
E	elektr. Feld [V/m]	$\mu^{+/-}$	(Löcher bzw. Elektronen) Beweglichkeit [cm^2/Vs]
E	Energie [eV oder J]	μ_{FET}	Feldeffektbeweglichkeit
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential [V]	μ_{TOF}	Time-of-flight-beweglichkeit
ε	Dielektrizitätskonstante	μ_{SCLC}	Beweglichkeit unter SCLC-Bedingungen
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum [C/Vm]	$\mu_{\text{eff.}}$	Effektive Beweglichkeit
E_A / χ	Elektronenaffinität [eV]	n	Ladungsträgerdichte [$1/\text{cm}^3$]
ϕ_f	angelegtes elektr. Feld	n	Brechungsindex
ϕ_i	Bildkraftpotential	P_{rek}	Rekombinationswahrscheinlichkeit
γ	Auskopplungseffizienz	σ	Leitfähigkeit [$S = 1/\Omega\text{m}$];
γ	Geschwindigkeitskonstante der Rekombination	σ	Standardabweichung der statistisch verteilten Zustände (DOS)
g_{DS}	Leitwert [$1/\Omega$]	Σ	positioneller Unordnungsparameter
g_{m}	Gegenleitwert (Transkonduktanz) [$1/\Omega$]	ΔS	Entropie [$\text{kJ}/\text{mol}\cdot\text{K}$]
h	Planksches Wirkungsquantum [Js]	τ_{tr}	Transitzeit
ΔH	Enthalpie [kJ/mol]	t (Tr.)	Halbleiterschichtdicke [m]
η (phys.)	Lichtausbeute [lm/W]	T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$ oder K]
η_{SE}	Singulettexcitonenausbeute [%]	T_c	Klärtemperatur
$\eta_{\text{ext.}}$	Externe Quantenausbeute [%]	$T_{\text{dec.}}$	Zersetzungstemperatur
I_0 (phys.)	Leuchtintensität [cd]	T_g	Glasübergangstemperatur
I	Stromstärke [A]	T_m	Schmelztemperatur
I_G	Ionisierungsenergie [eV]	$T_{k,\text{max}}$	Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit
j	Stromdichte [mA/cm^2]	U	Spannung [V]
j_{FN}	Tunnelstromdichte nach Fowler-Nordheim	Φ (phys.)	Lichtstrom [lm]
j_{RS}	Injektionsstromdichte nach Richardson-Schottky	$\Phi_{\text{A/K/M}}$	Austrittsarbeit (Anode/Kathode/Metall) [eV]
j_{SCL}	raumladungsbegrenzte Stromdichte	$\Phi_{\text{B/Beff}}$	(effektive) energetische Barriere [eV]
k/k_B	Boltzmannkonstante [J/K]	Φ_{Bi}	Built-in-Potential
$k_{(n)\text{rad}}$	Geschwindigkeitskonstante des (nicht-)strahlenden Zerfalls	W (Tr.)	Breite (width) [m]
		ν	Frequenz [s^{-1}]
		$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
		x	Abstand [m]

(phys.): *physiologisch*;

(Tr.): *Transistorgröße*

Inhaltsverzeichnis

1. Organische Materialien in elektronischen und optoelektronischen Halbleiterbauteilen	1
1.1 Konjugierte organische Materialien	2
1.1.1 Polymere	2
1.1.2 Organische Gläser	4
1.1.2.1 Topologien organischer Gläser	6
1.1.2.2 Eigenschaften, Vorteile und potentielle Anwendungen von organischen Gläsern	7
1.2 Ladungstransport in organischen Materialien	9
1.2.1 Ladungsträger in organischen Halbleitern - Polaronen	10
1.2.2 Modelle für den Ladungstransport	11
1.3 Organische Leuchtdioden	12
1.3.1 Funktionsprinzip von OLEDs	13
1.3.1.1 Einschichtdevices	13
1.3.1.2 Mehrschichtdevices	14
1.3.2 Materialien in organischen Leuchtdioden	15
1.3.3 Displays	18
1.4 Organische Feldeffekttransistoren	19
1.4.1 Aufbau und Funktionsprinzip von organischen Transistoren	20
1.4.2 Materialien	20
1.4.3 Der Leitungs kanal in organischen Transistoren	22
1.4.4 Strom-Spannungskennlinien und das On/Off-Verhältnis	23
2. Ziel der Arbeit	25
2.1 Sternförmige Moleküle auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen	25
2.2 Flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen	26
2.3 N-Arylierte Tercarbazole	27
3. Sternförmige Moleküle auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen	29
3.1 Organische Gläser in organischen Leuchtdioden	29
3.2 Materialauswahl	31
3.3 Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden	33

3.4	Synthese sternförmiger Verbindungen	38
3.4.1	Synthese der Flügelgruppen	39
3.4.2	Synthese der Kernverbindungen	43
3.4.3	Suzukikreuzkupplung zu sternförmigen Verbindungen	44
3.4.3.1	Kupplung von Fluorenen mit Aromaten ohne Heteroatome	44
3.4.3.2	Kupplung von Fluorenen mit elektronenreichen Aromaten	44
3.4.3.3	Kupplung von Carbazolen	45
3.4.3.4	Nebenreaktionen	46
3.4.3.5	Interne Nomenklatur	47
3.4.3.6	Aufreinigung und Reinheitskontrolle	48
3.5	Thermische und morphologische Eigenschaften sternförmiger Verbindungen	51
3.5.1	Thermisches Verhalten sternförmiger Verbindungen	51
3.5.1.1	Theorie zum thermischen Verhalten organischer Gläser nach Naito und Miura	51
3.5.1.2	Phasenübergänge der sternförmigen Verbindungen	54
3.5.1.3	Thermische Stabilität	59
3.5.2	Mikroskopische Untersuchung von sternförmigen Verbindungen	60
3.5.3	Röntgenuntersuchung an glasbildenden Verbindungen	60
3.6	Optische Eigenschaften	65
3.6.1	Einleitendes zur optischen Spektroskopie	65
3.6.2	Absorptionsspektroskopie	67
3.6.3	Photolumineszenz von sternförmigen Verbindungen	72
3.6.4	Bestimmung der Degradation in Fluorenverbindungen mittels Photolumineszenzspektroskopie	74
3.7	Energetische Niveaus	78
3.8	Diskussion der Ergebnisse	82
4.	Flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen	84
4.1	Ladungstransport in organischen Bauteilen	84
4.1.1	Morphologie und Beweglichkeit	84
4.1.2	Materialien in organischen Feldeffekttransistoren	85
4.2	Anforderungsprofil der Zielmoleküle	89
4.2.1	Reaktivmesogene	91
4.2.1.1	Vorteile der photochemischen Fixierung	92
4.2.1.2	Konjugierte Reaktivmesogene	93
4.2.2	Materialauswahl	95
4.3	Trimere Modellverbindungen	97
4.3.1	Synthese von linearen Verbindungen	97
4.3.2	Thermische Eigenschaften der Modellverbindungen	101
4.4	Trimere Biscarbazolyfluorene	104
4.4.1	Darstellung von 2,7-Bis[9-alkyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dialkylfluorenen	104

4.4.2 Darstellung konjugierter Reaktivmesogene	108
4.4.3 Interne Nomenklatur der linearen Verbindungen	110
4.5 Pentamere Verbindungen	111
4.6 Thermische Eigenschaften der Trimere und Pentamere	117
4.7 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von linearen konjugierten Verbindungen	123
4.8 Röntgenuntersuchungen von linearen Trimeren	124
4.9 Optische Eigenschaften	126
4.10 Energieniveaus trimerer Verbindungen	129
5. N-Arylierte Tercarbazole	132
5.1 Syntheseziel	133
5.1.1 Moderne N-Arylierungsmethoden	134
5.1.2 Synthese von N-arylierten Tercarbazolen	136
5.2 Thermische Eigenschaften von Tercarbazolen	139
5.3 Röntgenuntersuchungen	140
5.4 Optische Spektroskopie	141
5.5 Energetische Niveaus der Tercarbazole	143
6. Organische Materialien in Halbleiterbauteilen	146
6.1 Organische Leuchtdioden	147
6.1.1 Physikalische Grundlagen	148
6.1.1.1 Grenzfläche Metall-Organik –energetische Barrieren	148
6.1.1.2 Tunnelinjektion und thermionische Feldemission	149
6.1.1.3 Raumladungsbegrenzter Strom und Ladungstransport	150
6.1.1.4 Energetische Niveaus unter Spannung	151
6.1.1.5 Rekombination und Elektrolumineszenz	152
6.1.1.6 Effizienz und physiologische Größen	154
6.1.2 Sternförmige Moleküle in Zweischichtdevices	156
6.1.3 Sternförmige Moleküle in Mehrschichtdevices	160
6.2 Organische Feldeffekttransistoren	171
6.2.1 Einteilung, Aufbau und Präparation von organischen Feldeffekttransistoren	172
6.2.2 Das physikalische Grundprinzip am Beispiel einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode	173
6.2.2 Lineare und gewinkelte Moleküle in organischen Feldeffekttransistoren	175
6.2.3 Sternförmige Moleküle in organischen Feldeffekttransistoren	180
6.2.4 Reaktivmesogene in organischen Feldeffekttransistoren	184

7. Zusammenfassung	193
8. Summary	203
9. Experimenteller Teil	212
9.1 Messgeräte und Hilfsmittel	212
9.2 Prozesstechnische Methoden	214
9.3 Chemikalien und Lösungsmittel	215
9.4 Synthesen	215
9.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriftenvorschriften	215
9.4.2 Synthese der Fluoren- und Carbazolbausteine	219
9.4.2.1 Synthese von mono- und bifunktionellen Fluorenen	219
9.4.2.2 Synthese der Carbazolbausteine	230
9.4.3 Synthese sternförmiger Verbindungen	235
9.4.3.1 Synthese des Kupplungskatalysators	235
9.4.3.2 Synthese der Kernverbindungen	236
9.4.3.3 Synthese der Sternverbindungen	237
9.4.4 Synthese linear konjugierter Arylene	245
9.4.4.1 Synthese gemischter Trimere	245
9.4.4.2 Synthese der Reaktivmesogene	256
9.4.4.3 Synthese gemischter Pentamere	259
9.4.4.4 Synthese von N-arylierten Carbazoltrimeren	268
10. Literaturverzeichnis	275
11. Strukturformelindex	292

1. Organische Materialien in elektronischen und optoelektronischen Halbleiterbauteilen

Die Informationstechnologie zählt unumstritten zu den Schlüsseltechnologien der letzten Jahrzehnte. Diese hält zunehmend Einzug in die heutige Gesellschaft. Zur Visualisierung von Informationen werden Displays benötigt, die die Schnittstelle von Mensch und datenverarbeitendem System darstellen ^[1].

Kathodenstrahlröhren (CRT: Cathode-ray tube) sind vielen in Form von Fernsehern und Monitoren bekannt. Diese werden zunehmend durch Flüssigkristallbildschirme (LCD: liquid crystal display) ersetzt. Deren Charme ist allerdings nicht nur in der ergonomischen Form solcher Bildschirme begründet. Eine Verwendung von CRTs in Gebrauchsgegenständen wie Notebooks, Handys, PDAs (personal data assistant), Kameras und Navigationssystemen ist wegen der Größe, des Gewichts und des Stromverbrauchs nicht denkbar. Die momentane Wachstumsrate der LCDs übersteigt bei weitem die der CRTs ^[2, 3]. Der weltweite Markt für Flachbildschirme beträgt bereits heute 30 Mrd. US-\$. Marktanalysen gehen hierbei von zukünftigen jährlichen Wachstumsraten von mehr als 20% aus ^[4].

Daneben könnten in Zukunft organische Leuchtdioden (OLED: organic light emitting diode) im Markt der Flachbildschirme Fuß fassen. Erste kleinere Produkte wurden bereits auf den Markt eingeführt. So wurden bis dato eine Reihe mehrfarbiger Autoradiodisplays auf der Basis von passivmatrixgesteuerten OLEDs von Pioneer eingeführt ^[5]. Die erste passivmatrixgesteuerte PLED (polymeric LED) in einem Produkt wurde kürzlich von Philips ^[6] vorgestellt. Eine vollfarbige aktivmatrixgesteuerte OLED ist von Kodak ^[7] erhältlich. Der Markt für OLEDs soll Analysen zufolge 3,1 Mrd. US-\$ im Jahre 2007 betragen ^[8].

Ein wesentlicher Unterschied von OLEDs zu LCDs ist, dass erstere selbstlumineszierende Devices sind, während LCDs ein sog. ‚Backlight‘ benötigen. U.a. daher werden OLEDs eine Reihe von Vorteilen gegenüber den LCDs, wie extrem flache und leichte Strukturen, geringerer Energieverbrauch, ‚höhere Effizienz‘, größere Brillanz, sehr geringe Winkelabhängigkeit der Farben vorhergesagt ^[9-12]. Vergleichsweise einfache Prozessverfahren und Realisierung von Devices auf flexiblen Substraten könnten in Zukunft auch zu neuartigen Displays führen, wie einem Display auf Kreditkarten ^[12].

Trotz intensiver industrieller und universitärer Forschungsbemühungen in den letzten Jahren sind immer noch einige Fragen ungeklärt wie z.B. die Langzeitstabilität und im besonderen die der blauen Emitter ^[13].

Zukünftigen OLEDs und LCDs gemein dürfte die Ansteuerung der einzelnen Bildpunkte sein. Diese wird bis dato in Aktivmatrixdisplays durch TFTs (thin film transistors) aus amorphem oder polykristallinem Silizium gewährleistet. Auch hier sind Bemühungen in Gange billige und flexible organische Transistoren im Vergleich zum prozesstechnisch bedingt teurem Silizium herzustellen ^[14-16].

Halbleitende elektronische Bauteile können in Dioden (Leuchtdioden, Photodioden etc.), Transistoren, Photohalbleiter, etc. unterteilt werden ^[17]. Organische Halbleiter, die in solchen Bauteilen integriert sind, könnten ebenso dazu gezählt werden. Einige Firmen fassen pauschal Bauteile, wie beispielsweise OLEDs, org. Transistoren oder org. Solarzellen unter den

Begriff ‚Organic Electronics‘ zusammen ^[18-20]. Nach Tsutsui könnten ‚Organic Electronics‘ aufgrund der viel versprechenden Eigenschaften und des Anwendungspotentials eine wesentliche Technologie des beginnenden 21. Jahrhunderts werden ^[21].

1.1 Konjugierte organische Materialien

1.1.1 Polymere

Im Jahr 2000 wurde der Nobelpreis für Chemie an Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa für die Entdeckung und Entwicklung von elektrisch leitfähigen Polymeren, genauer Polyacetylen (PA), verliehen ^[22-26]. Polymere sind i.a. Isolatoren und werden daher in Kabeln als flexibles Ummantelungsmaterial für elektrische Leiter, wie Kupfer, verwendet. Reines Polyacetylen, dessen Synthese zu silbrig- bzw. kupferglänzenden Filmen Shirakawa eher zufällig gelang, ist allerdings bestenfalls schlechte Halbleiter ^[27, 28]. Erst Heeger und MacDiarmid erreichten Mitte der 70iger durch Oxidation beispielsweise mit Jod oder AsF₅ oder Reduktion mit Na-Naphthalin eine extrem hohe Leitfähigkeit von PA ^[29-31]. Es entsteht ein Polymersalz.

Der ursprünglichen Euphorie folgte allerdings bald Ernüchterung. Dies liegt nicht nur an der anderen Natur des Ladungstransports in organischen Verbindungen. Ein weiteres Problem lag in den starren und kettensteifen Strukturen solcher konjugierter Polymere, wobei sich deren Verarbeitbarkeit aufgrund geringer Löslichkeit und Unschmelzbarkeit als schwierig herausstellte ^[32-34]. Daneben sind die hochdotierten PA-Filme extrem oxidationsempfindlich, so dass die ursprünglich hohe Leitfähigkeit mit der Zeit abnimmt ^[33].

Von industrieller Relevanz bzgl. der elektrisch leitfähigen Polymeren hat sich bis dato v.a. das substituierte Polythiophen BaytronP[®] der Firma H.C. Stark (Bayer) herausgestellt, welches großtechnisch seit einigen Jahren als antistatische Beschichtungen für Filme verwendet wird ^[35, 36].

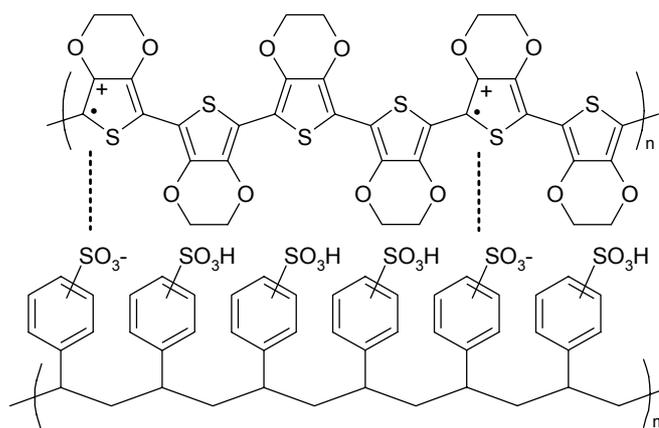


Abb. 1.1 Ausschnitt aus BaytronP[®]: PEDT/PSS-Blend (PEDT: Poly(ethylenedioxythiophen); PSS: Poly(styrolsulfonat)), welches industriell als Antistatikum oder als Komponente in Festkörperelektrolytkondensatoren verwendet wird; die Produktionskapazität beläuft sich auf einige t/Monat ^[35, 36]

Die Anwendungsperspektiven elektrisch leitfähiger Polymere sind vielseitig ^[32-34, 37-39] und einige werden möglicherweise realisiert. Diese könnten als Komponente in wiederaufladba-

ren Polymerbatterien ^[34], als (halb)transparentes Elektrodenmaterial ^[36], sowie in elektrochromen Fenstern ^[40], elektrochemischen, chemischen und biologischen Sensoren ^[41, 42], korrosionsschützenden ^[43] oder radar- bzw. mikrowellenabsorbierenden Beschichtungen ^[44, 45] verwendet werden.

Neben den dotierten konjugierten Polymeren fokussiert sich das Interesse seit einigen Jahren mehr auf die intrinsisch halbleitenden Eigenschaften undotierter konjugierter Polymere. Ein erster Meilenstein hierbei war die Beobachtung der Elektrolumineszenz einer polymeren Leuchtdiode aus Poly(p-phenylenvinyl) (PPV) als aktivem Material ^[46], was zu intensiven Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet führte ^[47-52].

Weitere Anwendungsmöglichkeiten von organischen Halbleitern als aktives Material in Bauteilen sind Photodioden (z.B. org. Solarzellen/photovoltaische Devices ^[53-58] oder Bildsensoren ^[59]), org. Transistoren ^[14-16, 60-63] und xerographischen Bauteilen ^[33, 64, 65].

Häufig findet man strukturell unterschiedliche Polymere bevorzugt in einem bestimmten Bauteil wieder. So muss für das Polymer in einer Leuchtdiode (Konversion von Strom zu Licht) dessen Bandlücke derart gewählt sein, dass die entsprechende Emission von Licht im sichtbaren Bereich erfolgt. Im wesentlichen kann dabei das gesamte Farbspektrum des Lichts mit zwei Klassen, nämlich den Polyfluorenen PFs (blau bis (orange-)rot) ^[66-68] und dem PPVs (grün bis orange) ^[9, 69, 70], abgedeckt werden. Im Falle der Solarzellen (Konversion von Sonnenlicht in Strom) sollten die Polymere eine starke Absorption im Sichtbaren (PPV^[56-58], PF^[54]) besitzen, um das Sonnenlicht effektiv zu absorbieren. Bei organischen Transistoren und xerographischen Bauteilen liegt das Augenmerk v.a. auf dem schnellen und effizienten Transport von Ladungen. Häufig kommen bei ersteren Polythiophene (PT) ^[71] und bei letzteren Polymere auf der Basis aromatischer Amine, wie das Polyvinylcarbazol (PVK) ^[64, 65] oder Polyarylamine ^[72] zum Einsatz.

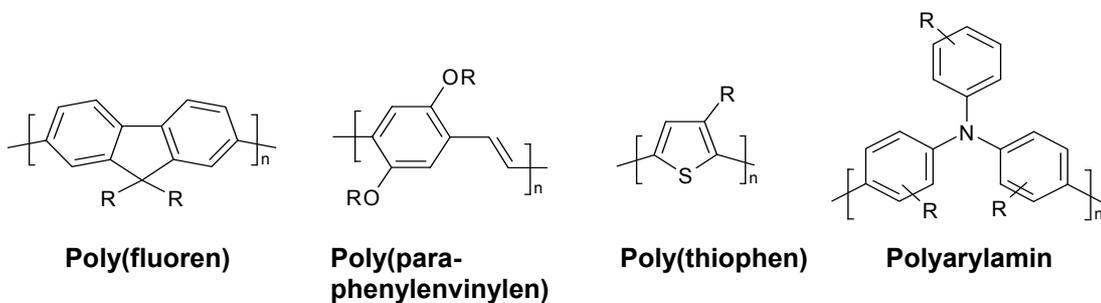


Abb. 1.2 Die wichtigsten Klassen halbleitender Polymere; R: Alkylgruppe

Allen Bauteilen gemein ist ein Transport von Ladungsträgern. Der Ladungstransport und das Prinzip von organischen Leuchtdioden und organischen Transistoren werden an späterer Stelle noch genauer behandelt.

Im Wesentlichen bleibt festzuhalten, dass Polymere nahezu den kompletten Bereich der Leitfähigkeit abdecken können (s. Abb. 1.3).

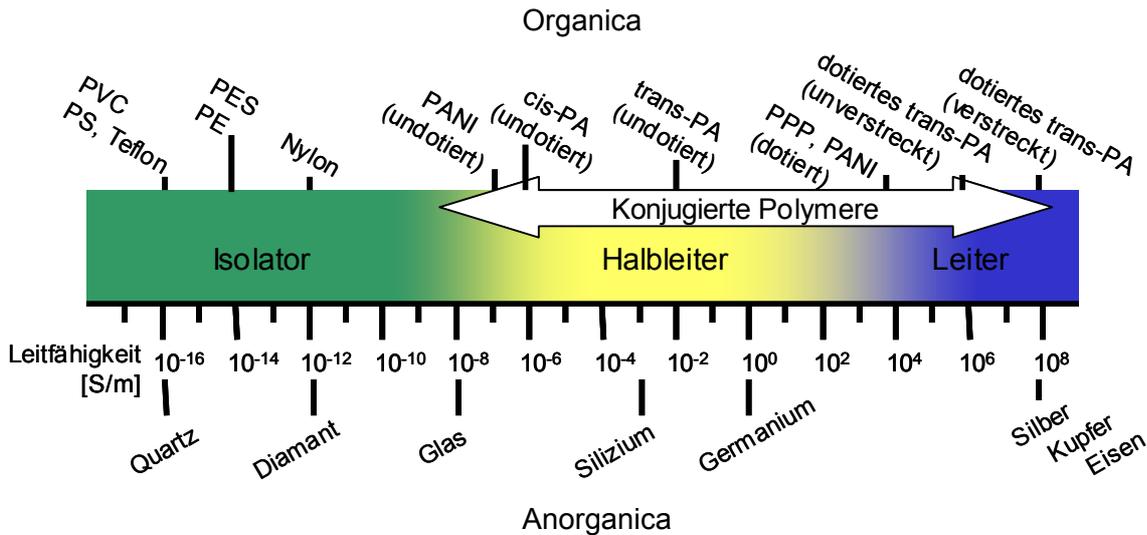


Abb. 1.3 Einteilung von Materialien nach ihrer Leitfähigkeit (PVC: Polyvinylchlorid, PS: Polystyrol; PES: Polyethylensulfid; PE: Polyethylen; PANI: Polyanilin; PA: Polyacetylen; PPP: Poly-para-phenylen)^[23, 25, 34]

Elektronische Bauteile, die komplett aus unterschiedlich leitfähigen Polymeren bestehen, sind daher möglich. Erste so genannte ‚all-organic-devices‘ wurden bereits mehrfach demonstriert^[14, 73-76].

Die mehr oder minder halbleitenden Eigenschaften organischer Polymere sind allerdings nicht nur diesen vorbehalten. Daneben gibt es eine Reihe von niedermolekularen konjugierten Verbindungen, die ebenfalls in solchen Devices zum Einsatz kommen können.

Ein Problempunkt dabei ist, dass die Tendenz zur Kristallisation bei den niedermolekularen Verbindungen weitaus ausgeprägter ist. Die Entwicklung von diesen ursprünglich als Modellverbindungen konzipierten Substanzen zu Materialien wird nachfolgend geschildert.

1.1.2 Organische Gläser^[77, 78]

Unter organischen Gläsern (OG) versteht man niedermolekulare Verbindungen, die eine stabile amorphe Phase (oberhalb von Raumtemperatur) besitzen.

Die Bildung einer amorphen (ungeordneten) Phase wird häufig mit Polymeren assoziiert.

Solche Phasen zeichnen sich durch optisch isotropes Verhalten und hohe Transparenz (unter anderem aufgrund fehlender Streueffekte an Korngrenzen) aus^[77].

Der Phasenübergang von einer festen, nichtkristallinen Phase in eine ‚flüssige‘ Phase ist durch einen Glasübergang gekennzeichnet. Die entsprechende Temperatur, bei der dies geschieht, wird Glasübergangstemperatur genannt.

Bei Polymeren resultiert eine amorphe Phase in erster Linie aus der Vielzahl der Konfigurationsmöglichkeiten innerhalb einer Kette. Die Lage der Glasübergangstemperatur T_g ist vor allem von der Art des Monomeren und dem Polymerisationsgrad abhängig. Die Stabilität des Glaszustandes ist u.a. auf physikalische (Verschlaufungen) und chemische Netzwerke (bei anorg. als auch polymeren Gläsern) zurückzuführen.

Organische Gläser zeigen ein im Vergleich zu amorphen Polymeren ähnliches Verhalten, wie beispielsweise das Auftreten vom freiem Volumen, isotropes Verhalten und einen Glas-

übergang^[77]. Daher können sie mit denselben Verfahren, wie bei den Polymeren üblich, charakterisiert werden. Dazu zählen u.a. die Bestimmung von Phasenübergängen und deren Temperaturen mittels Differentialkalorimetrie, die Bestimmung von Nahordnungsphänomenen mit röntgenographische Untersuchungen und die Beobachtung eines optisch isotropen Verhaltens mit Polarisationsmikroskopie^[77].

Das Auftreten einer amorphen Phase, sowie die Stabilität können bei einem organischen Glas allerdings nicht, wie bei den Polymeren, von Verschlaufungen oder Netzwerken herrühren. Die Tendenz zur Glasbildung ist eine molekulare Eigenschaft. Sie ist i.d.R. weitaus weniger von den möglichen Konfigurationsanordnungen wie bei einem ataktischen Polymer geprägt. Die amorphe Phase wird typischerweise ausgehend von einem starken Ungleichgewichtprozess erhalten^[77, 78]. Dazu zählen Abschreckprozesse, Filmherstellung mittels Lösungsverfahren oder Aufdampfverfahren. Im Gegensatz zu anorganischen Gläsern oder amorphen Polymeren ist die Stabilität einer solchen Phase bei OGs lediglich eine Frage von den van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Molekülen^[79]. Geringe intermolekulare Wechselwirkungen soll die Tendenz zur Kristallisation unterbinden. Da dies eine molekulare Eigenschaft ist, werden organische Gläser auch als *amorphe molekulare Materialien* oder als *molekulare Gläser* bezeichnet^[77, 80].

Dass niedermolekulare Verbindungen dazu neigen amorphe Phasen zu bilden, wurde bereits 1898 von Tammann festgestellt. Dieser beobachtete bei Nukleierungsversuchen, dass mehr als ein Drittel der untersuchten Verbindungen durch schnelles Unterkühlen in einen glasartigen Zustand überführt werden können. Dabei vermutete er eine Temperatur bei der die amorphe Phase stabiler als die kristalline sei^[81].

Tatsächlich waren über lange Zeit nur wenige OGs bekannt. Rosenberg berichtete 1959 von glasbildenden β -Karin^[82], dessen amorphe Phase er röntgenographisch und via Polarisationsmikroskopie bestätigte. Mitte der 60iger beschäftigte sich Magill eingehend mit der Glasbildung von 1,3,5-Tri- α -naphthyl-benzol, wobei er die Glasübergangstemperatur dilatometrisch zu 69°C bestimmte^[83-85]. 1976 beschrieben Sano et. al. die Glasbildung von 1,3-Diphenyl-5-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin (T_g : 16,5°C)^[86].

Intensive Forschungsbemühungen in diesem Bereich setzten allerdings erst gegen Ende der 80iger Jahre ein^[77].

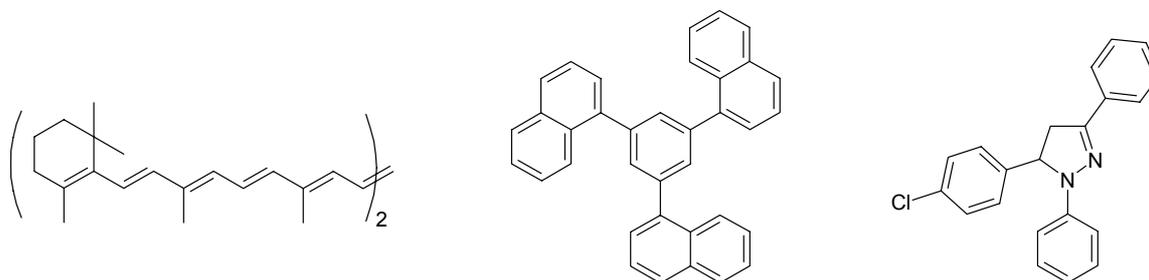


Abb. 1.4 Strukturen von β -Karin (links), 1,3,5-Tri- α -naphthyl-benzol (Mitte) und 1,3-Diphenyl-5-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin (rechts)

Aus der Abbildung 1.4 kann man entnehmen, dass die Strukturen aus konjugierten Einheiten bestehen. U.a. daher ist es nicht verwunderlich, dass solche Materialien schon sehr früh auf deren photo- bzw. halbleitenden Eigenschaften hin untersucht wurden^[32, 82]. OGs kommen daher in Bauteilen der organischen Elektronik zum Einsatz.

Zur Einteilung von OGs gibt es pauschal zwei Möglichkeiten:

- Nach ihrer elektronischen Struktur/Verhalten bzw. ladungstransportierenden Eigenschaften (Beispiel: Lochleiter, Elektronenleiter, Lochblocker, etc.)
- Nach ihrer Topologie

Im folgenden Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen Molekültopologie und der Glasbildung organischer Materialien kurz diskutiert.

1.1.2.1 Topologien organischer Gläser

Tatsächlich kann man allgemeine Zusammenhänge zwischen thermodynamischen und kinetischen Größen sowie das Verhalten am Glasübergang (Einsetzen einer kooperativen Bewegung) herstellen. Diese haben ihren Ursprung in der Theorie von Adam und Gibbs über das Relaxationsverhalten von glasbildenden Flüssigkeiten von 1965^[87]. Darauf basierend stellten Naito und Miura quantitative Zusammenhänge für OGs her^[79, 88]. Die hierfür wesentlichen Aspekte werden ausführlich in Kap. 3.5.1.1 diskutiert. Nach Naito sind bestimmte Enthalpiebeiträge für die Stabilität der amorphen Phase und die Entropiebeiträge für die Lage der Glasübergangstemperatur von OGs verantwortlich. Die Entropie eines Moleküls ist u.a. von seinem Rotationsvermögen und seinem Torsionsvermögen abhängig. Dies führt zur Annahme, dass hochsymmetrische, globuläre, starre und große Moleküle zu Verbindungen mit hohen Glasübergangstemperaturen führen. Schließlich erhält man bei geringen intermolekularen Wechselwirkungen organische Gläser. Daher führen bevorzugt trigonale, tetragonale (häufig auch als verzweigt bezeichnet) und tetraedrische (oder tetraederartige) Strukturen zu organischen Gläsern mit hohen Glasübergangstemperaturen (s. Abb.1.5).

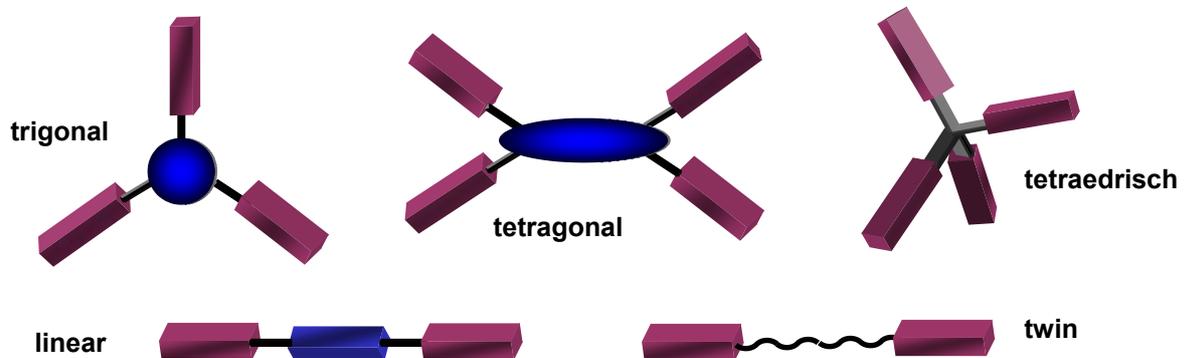


Abb.1.5 Häufige Topologien bei OGs (trigonal, tetragonal oder verzweigt, tetraedrisch); auch lineare Strukturen, wie z.B. das β -Karotin oder sog. Twinmoleküle können zu organischen Gläsern oder zu kristallisationsgehemmten Verbindungen führen)^[78]

Der Aufbau einer trigonalen Struktur ist eines der am weitesten verbreiteten Konzepte bei organischen Gläsern.

Abb. 1.4 zeigt aber auch, dass lineare Verbindungen zu glasbildenden Verbindungen führen können. Die Glasbildung im β -Karotin ist dabei auf cis-trans-Isomere zurückzuführen^[82]. Zudem können Verbindungen, die Konformere^[77] oder Konstitutionsiomere^[89, 90] enthalten, eine Kristallisation vermeiden und daher zu OGs führen. Ebenso mag ein weniger symmetrisches Molekül eine stabilere amorphe Phase besitzen^[78, 91].

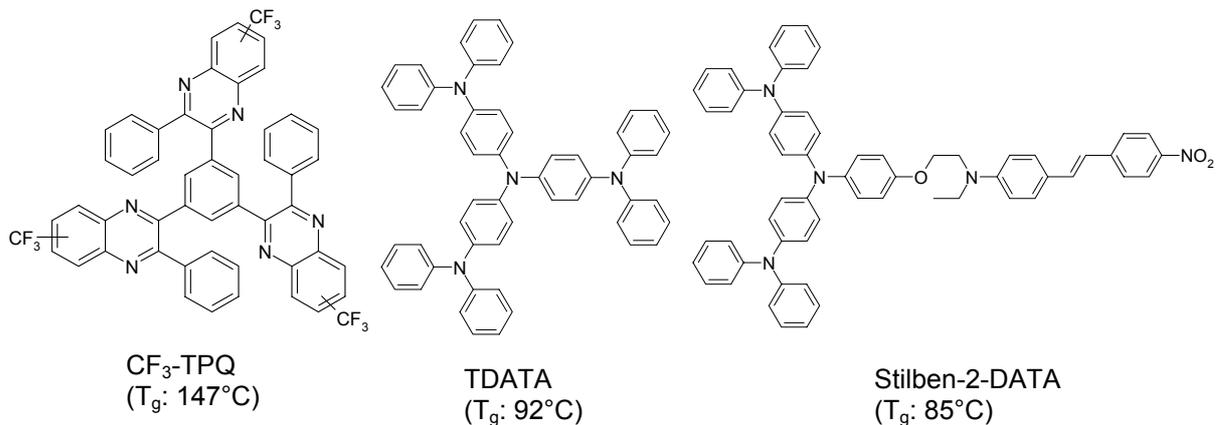


Abb. 1.6. Trigonale organische Gläser: links: aufgrund der Konstitutionsisomeren wird eine Kristallisation unterbunden im Gegensatz zur analogen Verbindung ohne CF_3 -Substituten^[89, 90]; Mitte und rechts: die Erniedrigung der Symmetrie des TDATA^[77, 92] zu dem Stilben-2-DATA^[78, 91] von ($c3v$ zu $'c2v'$) führt zu einem zunehmend stabileren amorphen Zustand

1.1.2.2 Eigenschaften, Vorteile und potentielle Anwendungen von organischen Gläsern^[77, 78]

Die Existenz einer stabilen amorphen Phase ist die Grundvoraussetzung für die Anwendung organischer Gläser. Die weiteren Anforderungen an solche Materialien resultieren aus deren typischen Einsatzbereich in (opto)elektronischen Bauteilen. Sie sollten in der Lage sein Ladungen zu transportieren. So können konjugierte, elektronenarme Verbindungen als Elektronentransportmaterialien (Bsp.: Abb. 1.6 links) und konjugierte elektronenreiche Verbindungen als Lochtransportmaterialien (Bsp.: Abb. 1.6 Mitte, rechts) fungieren.

Im Gegensatz zu ihren polymeren Analoga haben organische Gläser ein definiertes Molekulargewicht. Reaktive Endgruppen sind nicht vorhanden. Wesentlich für den Einsatz in elektronischen Bauteilen ist –neben der (elektro-)chem. Stabilität und dem wohldefinierten Charakter– eine hohe Reinheit, was das ‚Trapping‘ von Ladungen vermindern soll. Anders als bei den Polymeren können hier gewöhnliche Methoden der präparativen Chemie wie Chromatographie oder Sublimation angewandt werden^[78].

Hinzu kommt, dass OGs i.d.R. ein wesentlich bessere Löslichkeit als ihre niedermolekularen ‚linearen Homologen‘ besitzen^[93-95] (s. Abb. 1.7).

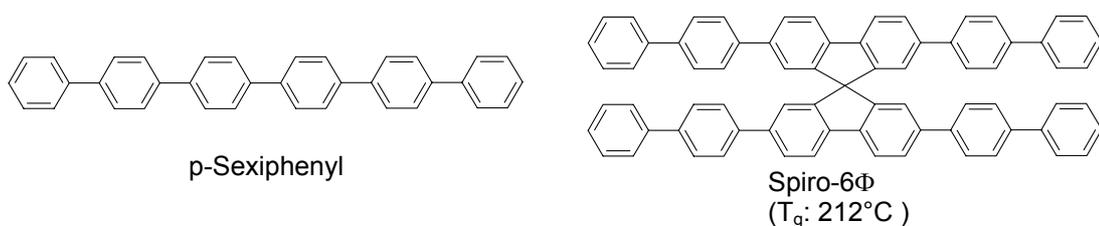


Abb.1.7 $p\text{-Sexiphenyl}$ und Spiroverbindung: Die Spiroverknüpfung führt dazu, dass quasi zwei Sexiphenyleinheiten senkrecht zueinander stehen. Daraus resultiert eine verbesserte Löslichkeit um mehrere Größenordnungen, sowie eine starke Verminderung des Kristallisationsvermögens^[94, 95]

Damit wird eine Verarbeitung solcher Verbindungen aus Lösung wie Spincoating oder Rakelprozesse ermöglicht. Homogene Filmbildung ist neben Lösungsverfahren auch durch Aufdampftechniken möglich.

Eine Vielzahl sternförmiger OGs wurde von Shirota et al. synthetisiert ^[77]. Diese zumeist elektronenreichen OGs basieren auf aromatischen Aminen ^[92, 96-102] oder Thiophenen ^[103-105]. Auch in unserem Arbeitskreis wurden neben elektronenreichen ^[91, 106] zumeist elektronendefizitäre trigonale und tetragonale OGs auf der Basis von Oxadiazolen, Quinoxalinen (s. Abb. 1.6) und Triazinen hergestellt ^[89, 107-110]. Salbeck etablierte die Klasse der bereits erwähnten Spiroverbindungen (s. Abb. 1.7) ^[94, 95]. Adachi und Thompson hingegen beschäftigen sich bevorzugt mit Benzidinderivaten (verzweigte Struktur) ^[111, 112] und Sano et al. u.a. mit metallorganische Verbindungen (tetraedrisch oder oktaedrisch) ^[113, 114]. Erwähnenswert ist, wie kürzlich gezeigt wurde, dass Substitution von Biphenylgruppen gegen die steiferen Fluorengruppen zu einer signifikanten Erhöhung des T_g s führen kann ^[115-120]. Einige weitere Strukturen von bekannten OGs sind in Abb. 1.8 dargestellt (s. auch Kap. 3. und Abb. 3.1).

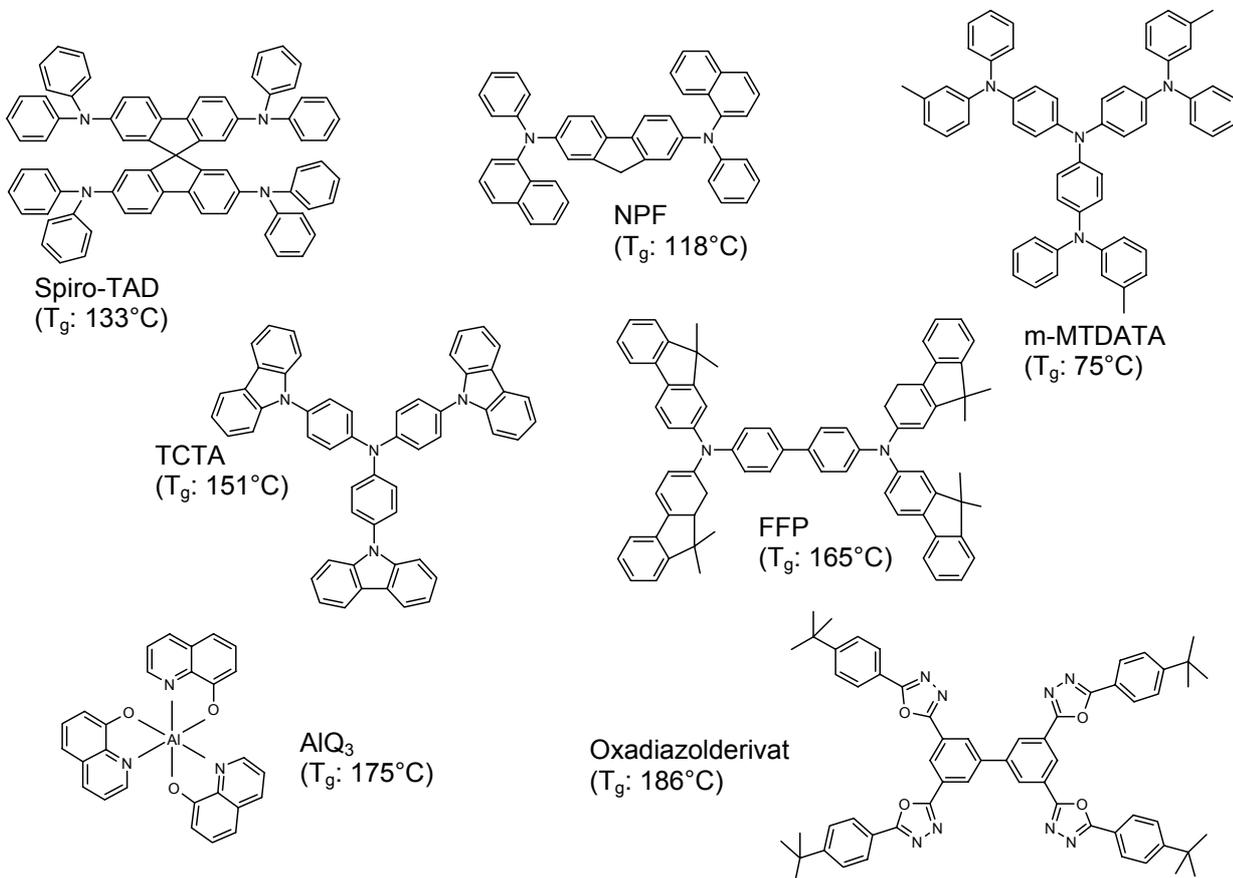


Abb. 1.8 Beispiele für elektronenreiche (Spiro-TAD ^[94, 95], NPF ^[120], m-MTDATA ^[77], TCTA ^[100], FFP ^[115]) und elektronenarme (AIQ₃ ^[79], Oxadiazolderivat: 3,3',5,5'-Tetrakis[5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]biphenyl ^[110]) organische Gläser

Bauteile, in denen ladungstransportierende OGs zum Einsatz kommen können, sind Xerographietrommeln, OLEDs und Solarzellen. In heutigen gängigen Produkten kommen ladungstransportierende OGs - eingebettet in einer Polymermatrix - in Photoleitertrommeln (Photokopierer und Laserdrucker) vor ^[78]. Auch die kürzlich auf den Markt erschienen OLEDs von Pioneer und Kodak basieren auf OGs ^[5, 13].

Daneben können OGs auch in Anwendungen in denen kein Ladungstransport benötigt wird eingesetzt werden. Dazu zählen molekulare Resists^[77] oder Effektpigmente. Sie können auch als wiederbeschreibbares Material in „E-papers“ fungieren^[78].

1.2 Ladungstransport in organischen Materialien

Damit ein organisches Material eine Leitfähigkeit eines Halbleiters oder eines (metallischen) Leiters aufweist, bedarf es einer Konjugation, wie beim PANI, PPP oder PA (s. Abb.1.3). Die ohmsche Leitfähigkeit eines Materials ist definiert zu:

$$\sigma = ne\mu \quad \text{Gl.1.1}$$

mit n: Ladungsträgerdichte, e: Elementarladung und μ : Beweglichkeit der Ladungsträger.

Die treibende Kraft, damit sich ein Ladungsträger in eine Richtung bewegt, ist das elektrische Feld E. Für die Stromdichte j eines ohmschen Materials ergibt sich^[121]:

$$j = ne\mu E. \quad \text{mit } E = U/d \quad \text{Gl.1.2}$$

mit U: Spannung und d: Schichtdicke.

Konjugierte organische Materialien zeigen bei moderaten elektrischen Feldern ohmsches Verhalten^[122]. Die hohe Leitfähigkeit bei dotierten organischen Materialien ist u.a. auf eine hohe Ladungsträgerdichte n zurückzuführen. Undotierte Materialien zeichnen sich allerdings im Vergleich zu anorganischen (Halb-)Leitern sowohl durch eine geringe Ladungsträgerdichte n als auch durch moderate bis niedrige Beweglichkeiten μ aus^[122]. Hochreine organische Verbindungen sind daher als Halbleiter oder als Isolatoren anzusehen.

Die Natur des Ladungstransports in organischen Materialien ist allerdings grundlegend anders, auch wenn die beiden Gleichungen der klassischen Physik in einem gewissen Bereich gültig sind.

Allgemein geht man davon aus, dass in einem Festkörper die einzelnen Potentiale der Atome überlappen und dabei eine Bänderstruktur ausbilden. Dies gilt dann, wenn die Bindungskräfte zwischen den beteiligten Atomen groß sind. Diese sind allerdings zwischen einzelnen organischen Molekülen in einem Festkörper vergleichsweise schwach (van der Waals-artig) und deren Überlappungsintegrale sind gering^[122]. Sie bilden daher - wenn überhaupt - Bandstrukturen mit geringer Breite (~ 10 meV). Dies bedeutet, dass anstelle von Valenz- und Leitungsbändern diskrete HOMO- und LUMO-Niveaus treten^[123].

Ein Ladungsträger wird dabei - selbst in einem perfekten Einkristall - an jedem einzelnen Gitterpunkt gestreut^[123]. Ein derartiger Ladungsträger kann sich also nicht mehr ‚frei bewegen‘. Dieser muss jedes Mal mit einer bestimmten Aktivierungsenergie von Molekül zu Molekül ‚hüpfen‘ (hopping). Dadurch wird klar, dass der kohärente Bandtransport gegenüber dem inkohärenten Hoppingtransport, der wesentlich schnellere ist.

Allerdings mehreren sich in letzter Zeit die Indizien, dass ein bandartiger Transport in organischen Materialien möglich ist^[122].

Historisch betrachtet war es u.a. Kepler, der 1960 eine beachtliche Beweglichkeit von Ladungsträgern in organischen Materialien bestimmte (Anthraceneinkristallen: μ^+ : $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur)^[124]. Tieftemperaturmessung war messtechnisch bedingt nicht möglich.

1984 berichtete Karl von einer Löcherbeweglichkeit in Naphthalineinkristallen von $400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 10 K [125]. Auch in anderen Verbindungen konnte er eine hohe Geschwindigkeit der Ladungsträger, die nahe an die von ‚freien‘ Elektronen ($\sim 10^6 \text{ cm/s}$) heranreichte, beobachten, so dass ein Bandtransport nicht ausgeschlossen wurde [125, 126]. Neben kürzlich berichteten Beweglichkeiten von bis zu $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an Pentaceneinkristallen bei tiefen Temperaturen wurde zudem die Bandbreite zu $\sim 400 \text{ meV}$ bestimmt [127, 128]*). Neue theoretische Berechnungen berichten übereinstimmend von Bandbreiten von $\sim 600 \text{ meV}$ für das Pentacene [129-132]. Die mögliche intrinsische Beweglichkeit von pentacene-basierenden Transistoren bei Raumtemperatur könnte dabei theoretisch bis zu $75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ betragen [133], wobei dies keineswegs mit einem Hoppingprozess vereinbar wäre.

So interessant derartige Beweglichkeiten von Ladungsträgern für halbleitende org. Bauteile wären, so schwierig wäre die technische Umsetzung solcher Einkristalle zu einem Device.

Eine Verminderung der morphologischen Ordnung führt dazu, dass der Ladungstransport von den langsamen Hoppingprozessen dominiert wird. In einem ungeordneten Material ist ein wie auch immer gearteter Bandtransport vollkommen ausgeschlossen [122].

1.2.1 Ladungsträger in organischen Halbleitern - Polaronen

In einem Metall sind die Ladungsträger Elektronen. Aus chemischer Sicht mag man aufgrund der resultierenden metallischen Bindung (formal: $M^+[2e^-]M^+$) von einem ‚Elektronengas‘ ausgehen. Je nach Besetzungsgrad der Bänder spricht man bei Halbleitern von Elektronen- oder Löchertransport (Defektelektronen) [121].

Der typische Ladungsträger in einem organischen Material ist ein sog. Polaron. Aus chemischer Sicht mag dies als ein Radikalkation (Loch) oder Radikalanion (Elektron) verstanden werden, wobei sich das Loch oder das Elektron in einem reversiblen Redoxprozess bewegt [134].

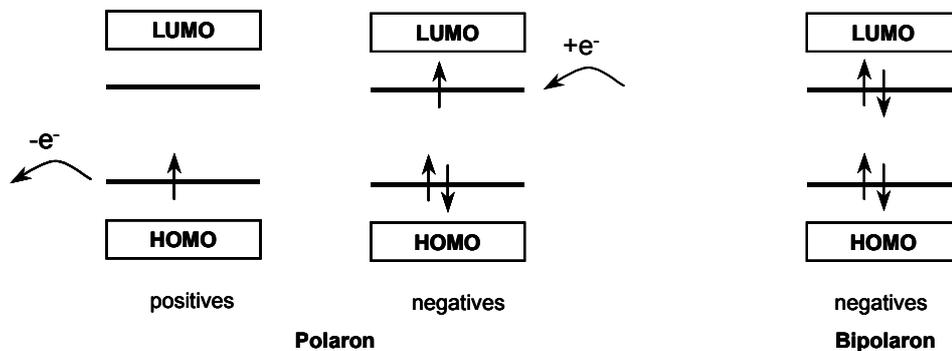


Abb.1.9 Positives und negatives Polaron durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Elektrons ins LUMO- bzw. HOMO-Niveau; dabei entstehen neue Zustände innerhalb der Bandlücke; ein negatives Bipolaron entspricht quasi einem Dianion [135]

Nach Holstein, der das Polaronkonzept einführte, ergibt sich eine ähnliche Vorstellung. Ein Ladungsträger bewirkt dabei eine Polarisierung seiner Umgebung, was zu einer Gitterdeformation (oder Molekülverzerrung) führt. Unter einem kleinen (lokalisierten) Polaron (small polaron) versteht man dabei die Einheit aus einem verzerrten Molekül und einem Elektron (Loch) mit einer entsprechenden Polaronbindungsenergie [136]. Daraus resultieren neue Zu-

*) Die zitierten Artikel stehen unter dem Verdacht der Irreführung der wissenschaftlichen Gesellschaft. Dabei werden u.a. (Teile der) Ergebnisse der Publikationen in Frage gestellt. Siehe hierzu den Kommissionsbericht unter: www.lucant.com/news_events/pdf/researchreview.pdf

stände, die oberhalb bzw. unterhalb des HOMOs bzw. des LUMOs zum liegen kommen (s. Abb. 1.9) ^[26, 135].

1.2.2 Modelle für den Ladungstransport ^[137]

In den meisten Fällen kann man annehmen, dass der Ladungstransport in organischen Materialien via Hüpfprozesse stattfindet. Das Hüpfen einer Ladung von Molekül zu Molekül benötigt eine Aktivierungsenergie. Typische Aktivierungsenergien in amorphen Systemen bewegen sich zwischen 0.4 und 0.6 eV ^[123]. Die Beweglichkeit μ ist daher von der Temperatur und dem elektrischen Feld abhängig. Um Beweglichkeit bzgl. ihrer Feld- und Temperaturabhängigkeit korrekt zu beschreiben, wurde eine Reihe von Modellen entwickelt. Modelle dienen allerdings nicht nur dazu einen Sachverhalt physikalisch bzgl. der relevanten Parameter so genau wie möglich wiederzugeben, sondern auch - aufgrund der gemachten Annahmen - eine Vorstellung zu liefern, wie sich Moleküle verhalten sollten. Hierzu sind kurz die zwei gängigsten Modelle vorgestellt.

Der Poole-Frenkel-Effekt ^[137, 138]

Bei dem Poole-Frenkel-Modell (PF) handelt es sich um ein sehr allgemeines und vergleichsweise recht wenig anschauliches Modell. Dieses beschreibt die Erniedrigung der Ionisationsenergie einer Ladung in einem Coulombpotential, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird, welches also das Tunneln einer Ladung durch die Barriere ermöglicht.

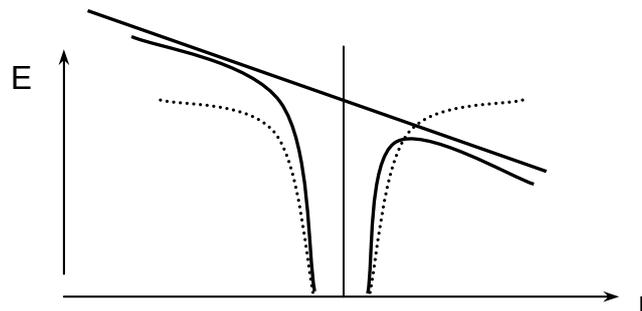


Abb.1.10 Coulombpotential: ohne (gestrichelt) und mit (Linie) angelegten elektr. Feld (E: Energie; r: Abstand); das Absenken der Barriere erleichtert das Tunneln von Ladungsträgern ^[138]

Im Allgemeinen kann man damit die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit eines Materials ausreichend beschreiben.

$$\mu \sim \exp(\beta_{PF} E^{1/2} / kT)$$

GI.1.3

mit β_{PF} : PF-Faktor; E: elektrisches Feld, k: Boltzmannkonstante und T: Temperatur.

Bässlerformalismus ^[123, 137, 139, 140]

Das wohl am weitest verbreitete Modell, um die Beweglichkeit in einem amorphen System zu beschreiben, ist der Bässlerformalismus. Ausgangspunkt des Formalismus ist die Annahme von lokalisierten Transportzuständen in ungeordneten Systemen, wobei polaronische Effekte vernachlässigbar sind. In einem solchen System ohne Fernordnung ergeben sich aufgrund von Ion-Dipol- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen Fluktuationen sowohl energetischer als

auch räumlicher Art. Die Fluktuation der energetisch diskreten Zustände wird mit einer gaußförmigen Verteilung angenommen (s. Abb. 1.11). Die Breite σ (Standardabweichung) der statistisch verteilten Zustände (DOS: density of states) beträgt typischerweise 0.1 eV ^[141, 142].

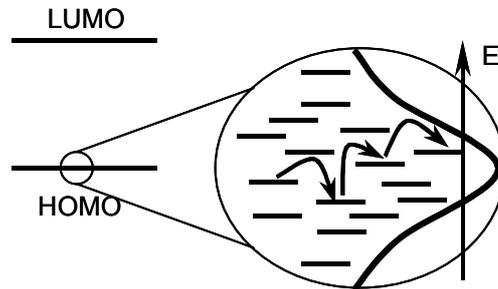


Abb. 1.11 unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Molekülen führt zu einer Dichte der energetischen Zustände mit gaußförmiger Verteilung (sowohl bzgl. des HOMOs als auch des LUMOs) ^[134]

Während die energetische Unordnung den temperaturabhängigen Teil beschreibt, wird mit der so genannten positionellen Unordnung die Feldabhängigkeit eingeführt. Diese beschreibt das Verhalten der Überlappungsintegrale und Positionen von Molekülen zueinander, welches in einem amorphen System ebenfalls statistisch ist. Die Feldabhängigkeit ist ähnlich wie bei dem Poole-Frenkel-Effekt (s. o.). Bei einer doppelten Extrapolation, nämlich der absoluten Temperatur gegen unendlich und dem elektr. Feld gegen null, erhält man den so genannten μ_0 -Wert. Diese hypothetische Beweglichkeit mag als eine max. erreichbare Beweglichkeit angesehen werden. Solche μ_0 -Werte bewegen sich für amorphe Materialien typischerweise zwischen 0,1 und 10^{-4} cm²/Vs. In niedermolekularen Verbindungen variieren die Löcherbeweglichkeiten (μ^+) zwischen 10^{-2} und 10^{-6} cm²/Vs ^[80]. Sie sind demnach mindestens um 2 Größenordnungen kleiner als in Einkristallen und können auch unter günstigsten Umständen nicht erreicht werden. Die Elektronenbeweglichkeiten (μ^-) sind i.a. noch geringer ^[143, 144]. Dies liegt v.a. an einer breiteren DOS aufgrund der stärkeren Dipolmomente in typischen Elektronenleitern ^[145-147].

Um demnach zu hohen Beweglichkeiten zu gelangen, sollten Moleküle mit starken Dipolmomenten vermieden werden. Ebenso führen eine räumlich gleichwertige Umgebung, sowie eine räumliche dichtere Packung der Moleküle zu höheren Beweglichkeiten.

1.3 Organische Leuchtdioden

Bereits Mitte des letzten Jahrhunderts wurde Elektrolumineszenz (EL) in org. Materialien von Pope (1963) ^[148] und von Helfrich und Schneider (1965) ^[149] beobachtet. Pope kontaktierte 10-20 μ m dicke Anthraceneinkristalle mit einer Silberpaste. Blaue Lichtemission detektierte er bei einer Spannung von 400 V bei einer Stromdichte von 100 μ A/cm².

Mitte der 80iger entdeckte Tang Elektrolumineszenz in einem aufgedampften 2-Schicht-System aus einem aromatischem Amin und Alq₃. Sein 1987 optimiertes Device erreichte dabei eine Leuchtdichte 1000 cd/m² bei einer Spannung unter 10 V und einer Effizienz von 1,5 lm/W, was als erster Meilenstein auf diesem Gebiet gilt ^[150]. Ein weiterer Meilenstein war schließlich die Beobachtung der EL in dem halbleitenden Polymer Poly(paraphenylenvinyl) von Bouroughes et al. 1990 ^[46].

Das Interesse an OLEDs ist v.a. in deren prognostiziertem Potential begründet. Dazu zählen –wie eingangs erwähnt- hohe Effizienzen bei geringen Spannungen und damit geringer Stromverbrauch. Daneben sind vollfarbige Displays mit vergleichsweise hohem Kontrast auch ohne Farbfilter und Polarisationsfilter, sowie einer sehr geringen Winkelabhängigkeit möglich. Die sehr dünnen aktiven Schichten (~ 100 nm) führen zu sehr dünnen und leichten Displays. Hohe Bildwiederholungsraten erreichen leicht die Anforderung von Spielfilmen. Die Möglichkeit großflächige Substrate zu beschichten und die vergleichsweise einfache Konstruktion der Dünnschichtsysteme kann zur Herstellung neuartiger selbstlumineszierender Leuchtquellen führen ^[9-12, 151].

Die hierfür typischen Anforderungen wie Einsatzspannungen unter 5 V, Effizienzen über 20 lm/W und Lebensdauern von mehr als 10.000 h sind in vielen Bereichen bereits erfüllt ^[152]. Neben einer Vielzahl von Prototypen, die von nahezu jedem ‚global player‘ vorgestellt wurden, wurden bereits Produkte von Pioneer, Kodak und Philips auf den Markt eingeführt ^[5-7].

1.3.1 Funktionsprinzip organischer Leuchtdioden

1.3.1.1 Einschichtdevices

Eine OLED besteht aus einer oder mehreren organischen Schichten, die sich zwischen zwei Metallelektroden befinden. Kommt lediglich eine organische halbleitende Schicht zum Einsatz, spricht man von einem Einschichtdevice. In Abb. 1.12 sind die fundamentalen Prozesse am Beispiel eines solchen Devices dargestellt. Durch Anlegen einer Spannung werden sowohl Löcher als auch Elektronen in die org. Schicht injiziert, welche aufgrund des elektrischen Feldes zur jeweils entgegengesetzten Elektrode wandern. Treffen sich positive und negative Ladungsträger (Rekombination) resultiert daraus ein angeregter Zustand (Exciton), welcher strahlend zerfallen kann. Diese Prozesse (Injektion, Transport, Rekombination mit strahlenden Zerfall) bestimmen im wesentlichen die Effizienz einer OLED ^[153].

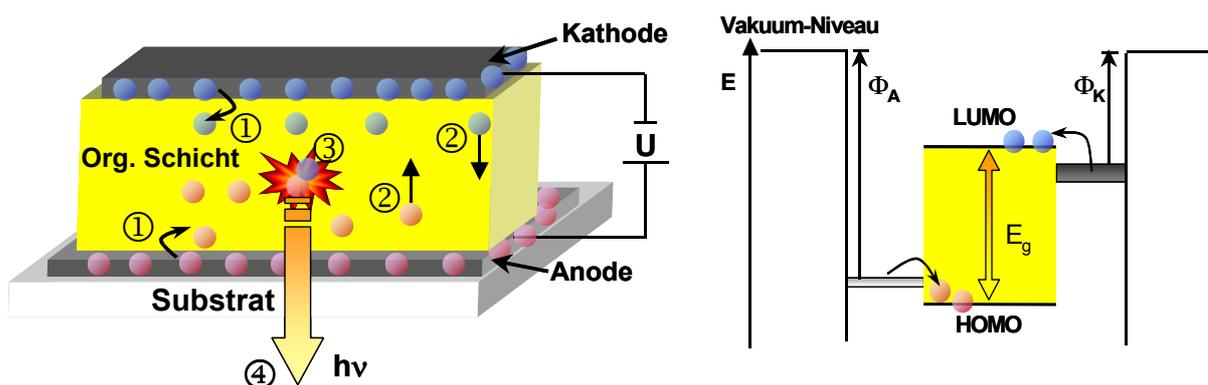


Abb.1.12 Elementare Prozesse in einer Einschicht-OLED: Bei einer angelegten Spannung U erfolgt ① die Injektion von Elektronen und Löcher, ② der Transport, ③ Rekombination und ④ strahlender Zerfall mit der Energie eines Photons $h\nu$ (links); einfaches Energieniveauschema mit Austrittsarbeit der Elektroden (Φ_A und Φ_K) sowie Injektion von Ladungsträgern ins HOMO bzw. LUMO; die Emissionswellenlänge ist abhängig von der Bandlücke (E_g) des org. Materials (rechts)

Die organische Leuchtdiode auf der Basis von Poly(para-phenylenvinyl) von Bouroughes et al. ist ein Beispiel für eine solche Einschicht-OLED. Die externe Quantenausbeute lag allerdings lediglich bei 0,05% ^[46]. Gründe für die i.d.R. geringeren Effizienzen in organischen Einschicht-OLEDs sind zum einen die nicht angepassten Niveaus zwischen dem HOMO-Niveau der Organik und der Anode, sowie dem LUMO-Niveau und der Kathode (s. Abb. 1.12 rechts). Dies führt zu hohen Einsatzspannungen sowie zu einer unausgewogenen Injektion von Elektronen und Löchern ^[154]. Daneben sind die Löcherbeweglichkeiten in einem organischen Halbleiter häufig größer als die Elektronenbeweglichkeiten ^[154]. Dies führt dann dazu, dass der Elektron-Loch-Einfang vornehmlich in der Nähe der Kathode stattfindet. Die dort gebildeten Excitonen können aufgrund von vermehrten Defekten in der Nähe der Kathode strahlungslos deaktiviert werden ^[155]. Der bipolare Ladungstransport führt auch dazu, dass Elektronen, aber vor allem die ‚schnelleren‘ Löcher ‚ungehindert‘ zur jeweiligen Gegenelektrode wandern und dort abfließen können ^[155, 156].

1.3.1.2 Mehrschichtdevices

Dass ein halbleitendes organisches Material allen Anforderungen eines hocheffizienten Devices genügt, ist i. a. schwer zu realisieren. Man erreicht oft eine Effizienzerhöhung durch multiplen Schichtaufbau mit verschiedenen org. Schichten, die eine bestimmte Funktion erfüllen. Solche org. Materialien werden im Wesentlichen in Lochleiter, Elektronleiter und Emitter unterteilt. In Abb. 1.13 ist dabei eine Zweischichtdiode dargestellt. Das Funktionsprinzip ist dabei ähnlich wie in dem Zweischichtdevice von Tang, welches eine externe Quantenausbeute von ca. 1% erreichte ^[150].

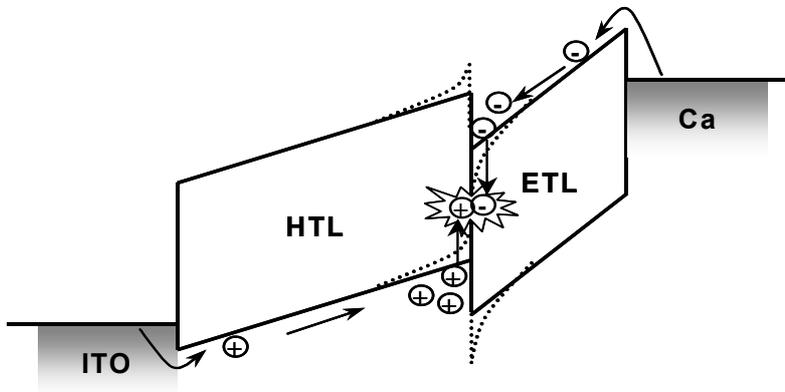


Abb. 1.13 Komplexes Energieniveauschema einer Zweischicht-OLED unter Vorwärtsspannung; ITO: Indiumzinnoxid; HTL: hole transport layer (Lochtransportschicht) ETL: electron transport layer (Elektronentransportschicht) ^[153, 157, 158]

Eine ausgewogene Injektion erhält man dann, wenn die energetischen Barrieren zwischen den Niveaus der Organik und den Elektroden annähernd gleich sind ^[154]. Geringe energetische Barrieren zwischen dem HOMO-Niveau und der Austrittsarbeit der Anode führen zur leichteren Injektion von Löchern. Analoges gilt für die Injektion von Elektronen von der Kathode in das LUMO-Niveau einer organischen Verbindung. Als so genannte Lochleiter kommen elektronenreiche Materialien mit einem ‚niedrigen‘ Ionisierungspotential ^[159] und als so genannte Elektronenleiter elektronendefizitäre Materialien mit einer ‚hohen‘ Elektronenaffinität ^[107, 157, 158, 160] in Frage. Bei einer solchen Ladungstransportverbindung sollten die Beweglichkeiten der Majoritätsladungsträger höher sein als die der Minoritätsladungsträger ^[161].

Hohe Beweglichkeiten und bevorzugter Transport von nur einer Ladungsträgersorte ist allerdings bevorzugt bei den Lochleitern der Fall ^[160, 162].

Häufig werden daher solche Verbindungen auch so eingesetzt, dass zwischen den organischen Verbindungen energetische Barrieren entstehen (s. Abb. 1.13). Der Ladungstransport einer Ladungsträgersorte von der einen in die andere Schicht wird damit erschwert oder unterbunden. Bei großen Barrieren werden solche Verbindungen auch als Blocker bezeichnet ^[107, 163, 164].

Letztlich führt die Kombination solcher Schichten dazu, wie beispielsweise in Abb. 1.13 dargestellt, dass die Rekombinationszone an der Grenzfläche der organischen Schichten in einem vergleichsweise kleinen Bereich stattfindet ^[160, 165, 166]. Daraus resultiert ein vermehrter Elektron-Loch-Einfang ^[160], sowie ein verringertes Quenching der Excitonen ^[155]. In dem Device wie in Abb. 1.13 und Abb. 1.14a) muss eine der beiden Verbindungen in der Lage sein zugleich als Emitter zu fungieren.

Eine weitere Möglichkeit die Effizienz zu steigern besteht darin, spezielle Emittermoleküle einzubringen. Hierzu wird die eigentliche Emissionsschicht mit ~1 mol% der Emittermoleküle gedopt ^[165]. Dabei erfolgt entweder ein Energietransfer von den angeregten Zuständen (Excitonen) des Wirtes auf die Emittermoleküle (Gast) oder die Dopants wirken als tiefe Fallenzustände, die nach weiterem Einfang strahlend zerfallen ^[159, 167].

Mögliche Devicekonfigurationen für solche Multischicht-OLEDs sind in Abb. 1.14 dargestellt.

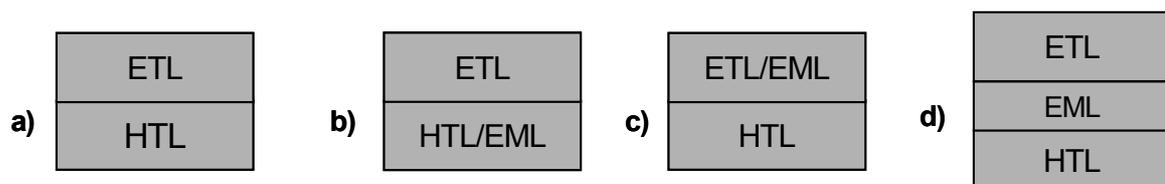


Abb.1.14 Multischichtdevicekonfigurationen mit ETL: Elektronentransportschicht (electron transport layer); HTL: Löchertransportschicht (hole transport layer); EML: Emitterschicht (emissive layer); im Falle a) muss eine der beiden Verbindungen als Emitter fungieren, während bei b) und c) eine der Transportschichten mit Emittermolekülen gedopt wird. Auch das Einbringen einer zusätzlichen Emitterschicht ist möglich (d) ^[107, 155, 166, 168]

1.3.2 Materialien in organischen Leuchtdioden

Elektroden dienen dazu, um Ladungsträger in die org. Schicht zu injizieren, indem sie ein Elektron vom einem benachbarten org. Molekül abführen oder hinzufügen. In erster Näherung geschieht dies umso leichter, je geringer die Energiebarrieren zwischen der Austrittsarbeit der Elektroden und den entsprechenden HOMO bzw. LUMO-Niveaus des organischen Materials sind.

Anoden

Um Licht auszukoppeln, muss eine der Elektroden (halb)transparent sein. Typischerweise sind dies die Anoden, welche auf ein transparentes Substrat (Glas, Polyethylenterephthalat: PET) aufgebracht werden ^[155]. Diese müssen zudem eine relativ hohe Austrittsarbeit (-4,5 bis -5,5 eV) besitzen. Als anorganische Anoden kommen Metalle in sehr dünnen Schichten (z.B. Gold: $\Phi \sim -5.3$ eV) oder unstöchiometrische Metalloxide (häufigste Anode: Indiumzinnoxid:

ITO: $\Phi \sim -4.4$ bis -4.9 eV) in Frage ^[159, 169]. Solche Metall(oxide) werden zumeist durch Sputterprozesse auf das Substrat aufgebracht. Dies führt zu unterschiedlich hohe Oberflächenrauigkeiten, welche zu lokal hohe Feldstärken bzw. hohen Strömen und daher Kurzschlüsse zur Folge haben ^[170]. Ebenso führt der Sputterprozess zu unterschiedlich stöchiometrischen Zusammensetzungen der Anode, so dass die Austrittsarbeiten stark variieren. Die Austrittsarbeit kann auch durch die verschiedenen Substratbehandlungen verändert werden ^[169]. Diese führen zu unterschiedlich effizienten Bauteilen aufgrund von Injektionsbarrieren ^[171, 172]. Dabei können sog. Buffer-Schichten, wie z.B. Cu-Phthalocyanine (-4.7 eV) ^[173, 174] oder PEDOT ^[175], eingeführt werden. Letzteres planarisiert nicht nur die Oberfläche, sondern ergibt zumeist eine günstigere Injektion durch p-Dotierung und Niveau-Angleichung, woraus eine deutlich längere Lebensdauer resultiert. Insbesondere das PEDOT ($\Phi \sim -5.2$ eV ^[176]) sowie auch das elektrische leitfähige Polyanilin ($\Phi \sim -4,7$ bis -5.0 eV) ^[177] werden in speziell angefertigten Formulierungen für OLEDs kommerziell angeboten.

Kathoden

Als Kathoden werden Metalle mit niedriger Austrittsarbeit ($\sim 3-4$ eV) benötigt. Solche Metalle und Legierungen (Ca: $\Phi \sim -3.0$ eV, MgAg: $\Phi \sim -3.7$ eV, Al: $\Phi \sim -4.1$ eV) ^[178-180] sind häufig sehr reaktiv bzw. korrosionsanfällig, so dass während und nach dem Aufdampfprozess H_2O und O_2 peinlichst ausgeschlossen werden müssen ^[181]. Eine anschließende Verkapselung des Devices ist daher unumgänglich. Ebenso können die hochreaktiven aufgedampften Metallatome eine Reaktion mit der Elektronentransportmolekülen eingehen, was ebenso zur Degradation beiträgt. Sehr dünne Zwischenschichten aus LiF, CsF oder Li_2O können ähnlich wie oben beschrieben zu einer besseren Performance führen. Dies kann an einer leichten n-Dotierung der Elektronentransportschicht bzw. einer (sukzessiven) Nivellierung der Niveaus oder an deren Funktion als Schutzschicht liegen ^[182-187].

Organische Halbleiter

Der aktive Bestandteil in OLEDs sind die organischen Materialien, welche eine Reihe an Anforderungen erfüllen müssen. Sie sollten chemisch, elektrochemisch und thermisch stabil sein ^[77, 159]. Kristalline oder kristallisierende Verbindungen führen zu ungünstigen Transporteigenschaften ^[142] und Herabsetzen der Durchbruchfeldstärke, was zur Degradation des Devices ^[134, 188] beiträgt. Homogene und stabile amorphe Schichten sind daher erwünscht.

Die Verbindungen sollten aufgrund ihrer elektronischen Niveaus zu einer ausgeglichenen Ladungsinjektion führen. Sie sollten eine hohe Effizienz sowohl im Transport von mindestens einer Ladungsträgersorte als auch in der Lumineszenz besitzen ^[77]. Schließlich müssen sie verarbeitbar sein.

Solche Verbindungen können in Polymere (s. Kap.1.1.1) sowie niedermolekulare Verbindungen (OGs) (s. Kap.1.1.2) unterteilt werden ^[189].

Die am häufigsten verwendeten Polymere zählen zur Klasse der Polyfluorene ^[152, 190] und der Polyphenylenvinylene ^[9, 69, 70]. Polymere mit löslichkeitsfördernden Gruppen ^[66-70, 152, 190, 191] oder polymere Precursoren ^[192-194] werden aus Lösungen aufgebracht. So können durch Spincoating ^[9, 195] großflächige und mittels Inkjetprinting ^[196-198] strukturierte Bauteile hergestellt werden. Ein Mehrschichtaufbau ist aufgrund von Anlöseprozesse der darunter liegenden Schicht schwierig zu realisieren ^[48, 153].

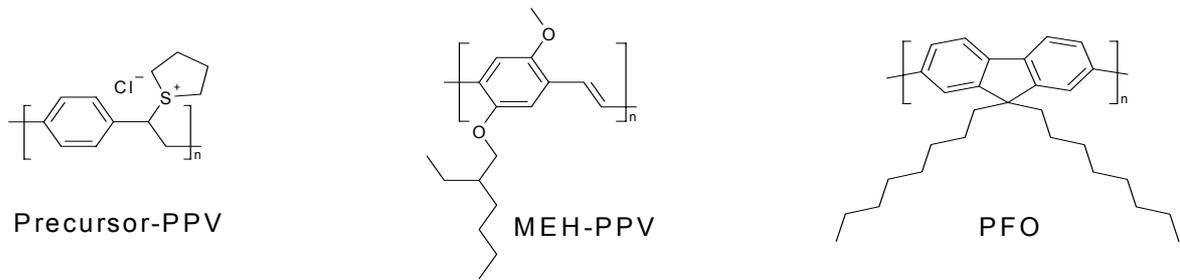


Abb.1.15 Gängige Polymere für OLEDs, alle Polymere können aus Lösung aufgebracht werden; im Falle des Precursor-PPVs erhält erst nach Abspaltung von Tetrahydrothiophen und HCl via thermischer Konversion das eigentliche halbleitende Polymer (PPV; Poly(paraphenylenvinylen); PFO: Poly(9,9-dioctylfluoren))

Im Vergleich zu den Polymeren ist ein Vorteil der organischen Gläser ihre Verarbeitung durch Aufdampfprozesse. Der zusätzliche Reinigungsschritt –aufgrund der Sublimationsvermindert Trapping von Ladungsträgern, Quenching von angeregten Zuständen und verringert Degradation aufgrund von Nebenreaktionen^[134, 188]. Zudem ist Effizienzsteigerung durch multiplen Schichtaufbau und Schichtdickenoptimierung^[199, 200] möglich.

Typische Lochleitermaterialien sind aromatische Amine. Als Elektronentransportmaterialien können Oxadiazole, Quinoxaline, sowie das häufig verwendete Alq₃ eingesetzt werden. Letzteres dient zugleich als Emitter^[150]. Beispiele für solche Loch- bzw. Elektronenleiter finden sich in Abb.1.6 und Abb.1.8. Die niedermolekularen organischen Verbindungen, wie sie von Tang in seiner Zweisicht-OLED eingesetzt wurde und das häufig verwendete NPD sind in Abb. 1.16 dargestellt.

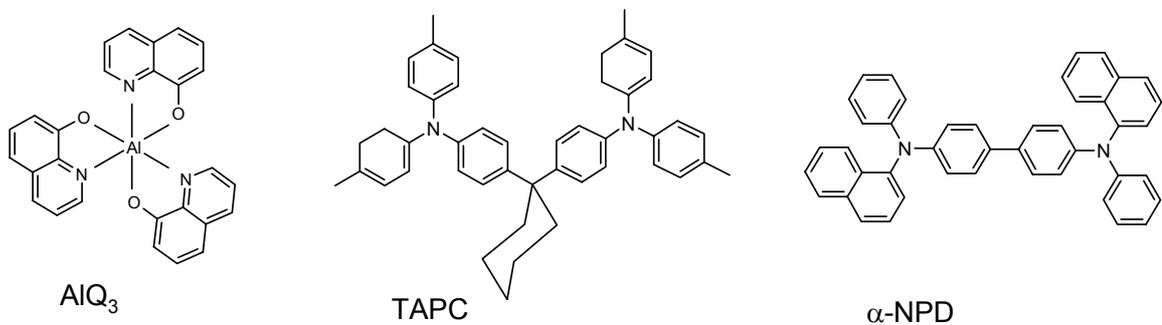


Abb. 1.16 Niedermolekulare Verbindungen für OLEDs; Tangs ursprüngliches Device basierte auf TAPC und Alq₃^[150]; in heutigen Devices wird anstelle des TAPCs das NPD verwendet

Typische Emittter mit deren entsprechenden Emissionsmaxima, die in die halbleitenden Schichten eindotiert werden können (s. Abb. 1.14) sind in Abb. 1.17 dargestellt.

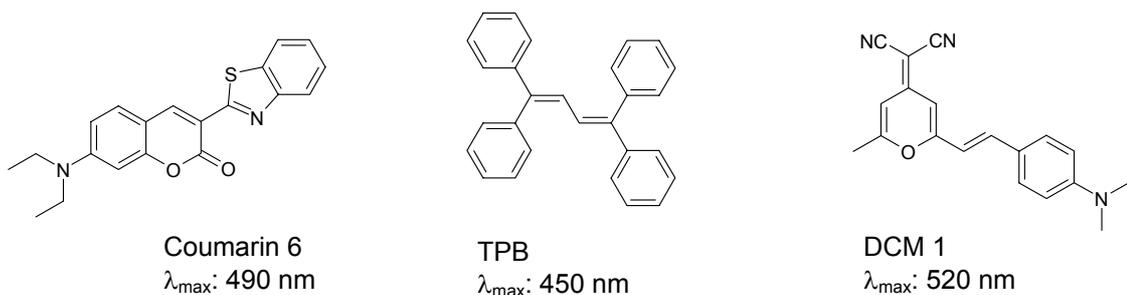


Abb. 1.17 Beispiele einiger typischer Emitttermoleküle^[164, 165, 167, 201]

Die weiteren wesentlichen physikalischen Grundlagen bzgl. OLEDs werden in Kap. 6.1.1 behandelt.

1.3.3 Displays

Wie eingangs Kap. 1 und Kap. 1.3 erwähnt, werden bis dato organische Leuchtdioden kommerziell als Displays angeboten. Die wesentlichen Aspekte eines solchen Displays und eine mögliche Relevanz bzgl. organischer Feldeffekttransistoren soll kurz dargestellt werden.

Displays sind aus einer Vielzahl an Pixel aufgebaut. Wesentlich dabei ist der durchschnittliche Helligkeitseindruck des gesamten Displays. Für Monitore beträgt die typische Leuchtdichte zwischen 100-150 cd/m^2 und für kleinere Displays, wie diese in Handys oder PDAs verwendet werden, ist eine Leuchtdichte ca. 40-50 cd/m^2 ausreichend^[170, 202].

Die Pixel in einem OLED-Display können auf zwei Arten angesteuert werden. Je nach Art (Adressierung) werden diese als Passivmatrix- oder Aktivmatrixdisplays bezeichnet.

In einem Passivmatrix-Display erfolgt das Ein- (bzw. Ausschalten) eines Pixels mit einem schnellen Spannungsimpuls in der entsprechende Spalte und Reihe. Da die Reihen sukzessive angesteuert werden, müssen die angesprochenen Bildpunkte kurzweilig eine hohe Leuchtdichte ($>10^4 \text{ cd/m}^2$) erreichen, um für den Betrachter ein durchschnittliches Helligkeitsempfinden für das gesamte Displays von $\sim 100 \text{ cd/m}^2$ zu ergeben^[203, 204].

In einem Aktivmatrixdisplay wird jeder einzelne Bildpunkt mittels Transistoren angesteuert. Dieses Prinzip wird auch in den heutzutage gängigen TFT-Monitoren verwendet (TFT: thin film transistor). Im Vergleich zu einem OLED-Passivmatrixdisplay bedarf es hier solcher Spannungspulse nicht, da prinzipiell alle Bildpunkte gleichzeitig eingeschaltet werden können. So erhält man beispielsweise bei einem Kodakfarbdisplay ein Weißlicht mit einer Leuchtdichte von 120 cd/m^2 mit 31.6 cd/m^2 an rotem, 71.7 cd/m^2 an grünem und 16.7 cd/m^2 an blauem Licht (bzgl. der Physiologie des Menschen s. auch Kap.6)^[205].

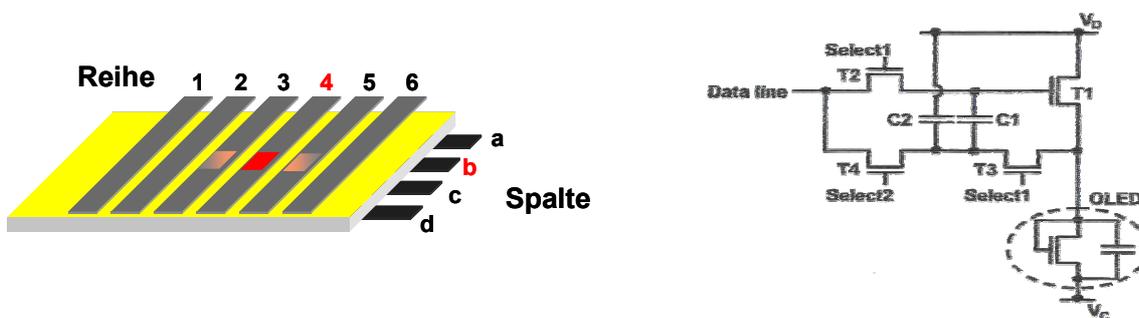


Abb. 1.18 Zum Funktionsprinzip der Pixeladressierung; links: Passiv-Matrixadressierung in Reihen und Spalten; hier 4b im eingeschalteten Zustand; die wesentlichen Nachteile sind mögliche ‚cross-talks‘ (hier beispielhaft ein teilweiser Einzustand von 3b und 5b). Zudem bedarf es mit zunehmender Pixelanzahl zunehmend höhere Leuchtdichten^[203, 204]. rechts: möglicher Pixelschaltkreis für einen einzigen Pixels in einem Aktivmatrix-Display^[206]; im Allgemeinen werden mindestens 2 Transistoren benötigt. Der zweite Transistor kontrolliert die Gate-Spannung (s. Kap.1.4)^[74, 207] des Ersten. Im Falle der OLEDs genügt dies dennoch nicht um homogene Pixelleuchtdichten zu erhalten. Daher kommen mehr Transistoren pro Pixel zum Einsatz^[206, 207]; Beispiel hier: (T1-4) und 2 Kondensatoren (C1-2). Die wesentlichen Nachteile sind dann die hohe Integration (komplex, teuer)^[203] sowie ein möglicher ungünstigerer Füllfaktor (OLED-Leuchfläche zur Gesamtpixelgröße; wie z.B. 89%^[208])

1.4 Organische Feldeffekttransistoren

Transistoren sind das wichtigste Bauelement in der Halbleitertechnologie. Dabei wird nahezu ausschließlich Silizium als aktives halbleitendes Material verwendet ^[209]. Die wesentliche Größe in einem Transistor ist dessen Ladungsträgerbeweglichkeit. Die Elektronenbeweglichkeit beträgt für das einkristalline Silizium $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur ^[121]. Dabei sind sehr kleine und hochintegrierte Bauteile mit sehr hohen Schaltgeschwindigkeiten realisierbar. Solche sog. integrierte Schaltkreise (integrated circuit: IC) sind in Form von Computerchips oder leistungsfähigen Speichern bekannt.

Erstere, intensivere Forschungsbemühungen auf dem Gebiet der organischen Transistoren setzten Mitte der 80iger Jahre ein. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten in solchen Transistoren (μ_{FET} ; FET: Feldeffekttransistor) betragen ursprünglich $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[60, 63, 210]. Gegen Ende des Jahrhunderts konnten dabei Beweglichkeiten in der Größenordnung von $0,1\text{-}1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[74, 76, 210-213] erzielt werden. Dies ist vergleichbar mit der Beweglichkeit von (hydrogeniertem) amorphem Silizium (a-Si:H), welches als aktives Material in Dünnschichttransistoren (TFT) zum Einsatz kommt ^[212]. Die Größenordnung von $\sim 1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur mag zugleich als eine Obergrenze für organische Materialien angesehen werden ^[15, 63]. Solch hohe Beweglichkeiten, wie in einkristallinen anorganischen Halbleitern, kann mit einem organischen halbleitenden Material bei Raumtemperatur nicht erreicht werden. Hochleistungsbaueteile, die einer sehr hohen Schaltgeschwindigkeit und einer sehr großen Dichte an Transistoren bedürfen, können nicht mit org. Transistoren realisiert werden ^[15, 63, 214]. Organische Dünnschichttransistoren könnten allerdings in Flachbildschirmen, in so genannten AMFPDs (active matrix flat panel displays), in Form von so genannte. ‚Backpanel-Schaltkreisen‘ zum Einsatz kommen, falls diese konkurrenzfähig zu bestehenden Technologien sind oder zu neuartigen Produkten (z.B. flexible Displays) führen. Dabei unterscheidet man AMLCDs (LC-Display: im Falle der Flüssigkristalle) und Aktivmatrix-OLED-Displays (AMOLED) ^[15, 61, 63, 212, 215]. Bis dato basieren die Transistoren, die für oben genannte Ansteuerung von OLEDs (s. Kap. 1.3.3) verwendet werden, auf einkristallinen ^[208], amorphen ^[216], aber zumeist auf polykristallinen ^[206, 207, 217] Silizium. Die Verwendung von org. Transistoren zur Ansteuerung von OLEDs wurde allerdings schon demonstriert ^[74].

Des Weiteren könnten organische Transistoren zu weiteren neuartigen (Nischen-)Produkten führen, falls sich diese durch eine kostengünstige Produktion realisieren lassen. Zu solchen integrierten oder komplementär logischen Schaltkreisen zählen Sensoren, Speicherkarten (Smart-Cards) mit geringer Performance und RFID-Tags (radio frequency identity tags) ^[15, 61, 63, 213, 218, 219].

Die Vorteile solcher Devices basieren, wie bei den OLEDs, auf der Verarbeitbarkeit organischer Materialien. So sind großflächige Beschichtungen bei niedrigen Prozesstemperaturen möglich ^[220]. Daher kann im Gegensatz zu a-Si:H, wobei zumeist Prozesstemperaturen von mehr als $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[63] benötigt werden, OTFTs auch auf flexible Substraten hergestellt werden. ^[61, 221-223] Des Weiteren fokussiert sich ein Teil der Forschung auf verschiedene Druck-, Molding- und Beschichtungsverfahren zur Herstellung billiger Massenelektronik ^[16, 220, 224-226]. Insbesondere bei den so genannten Rolle-zu-Rolle-Verfahren ist dabei ein sehr hoher Durchsatz möglich. Beispielsweise könnte in einer modernen Druckanlage in ca. einer halben Stunde ($2 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{h}$) dieselbe Fläche an org. Transistoren gedruckt werden wie dies der Jahresproduktion von Si-Wafern einer typischen Halbleiteranlage ($\sim 9 \cdot 10^4 \text{ m}^2/\text{a}$) entspricht ^[227].

1.4.1 Aufbau und Funktionsprinzip von organischen Transistoren

Ein möglicher Aufbau eines organischen Transistors ist in Abb. 1.19 dargestellt. Weitere Möglichkeiten und deren Bezeichnungen finden sich in Kap. 6.2.1.

Ein typischer organischer Transistor besteht aus einer Drei-Elektroden-Anordnung, nämlich der Source-, der Drain- und der Gate-Elektrode. Der organische Halbleiter befindet sich dabei zwischen der Source- und der Drain-Elektrode. Sowohl die Source- und Drain-Elektrode als auch der Halbleiter sind durch eine Isolatorschicht von der Gate-Elektrode getrennt ^[228].

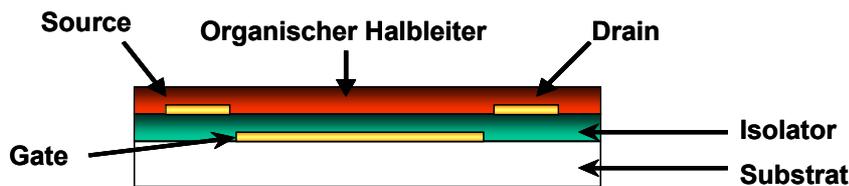


Abb. 1.19 Aufbau eines organischer Transistors (hier mit einer Bottom-Gate-Konfiguration) ^[60, 63]

Die Source-Elektrode ist i.a. geerdet, während an der Drain- und der Gate-Elektrode verschiedene Spannungen angelegt werden können ^[228, 229].

Legt man nur an der Drain-Elektrode eine Spannung an, fließt kein oder kaum ein Strom. Das halbleitende Material verhält sich wie ein Widerstand (*Resistor*). Wird nun zusätzlich die Gate-Elektrode mit einer Spannung versorgt, dann beginnt ein Strom zu fließen. Dabei gelangen durch das Anlegen einer Spannung an der Gate-Elektrode zusätzliche Ladungen in die org. Schicht. Der organische Halbleiter wird leitend. Dies wird als Feld-Effekt-Doping bezeichnet ^[229, 230]. Ähnlich formuliert bedeutet dies, dass der Ausgangsleitwert gering ist. Unter dem Leitwert (conductance) versteht man den reziproken Widerstand (zwischen Source und Drain). Der sog. Gegenleitwert (Steilheit, *Transconductance*) entspricht dabei dem Verhältnis des Source-Drain-Stroms zur Gate-Spannung (bei konstanter Drain-Spannung). Ab einem hinreichend großem Gegenleitwertes fließt dann ein nennenswerter Strom. Aufgrund dieser wesentlichen Eigenheit wurde letztlich der ‚offizielle‘ Name des Halbleiterbauteils (*Transfer + Resistor = Transistor*) abgeleitet.

1.4.2 Materialien

Elektroden:

In einem typischen org. Transistor gibt es – im Gegensatz zu OLEDs - nur einen unipolaren Ladungstransport. Die bevorzugten Ladungsträger sind Löcher ^[229].

Demnach kommen als Elektroden Materialien mit einer hohen Austrittsarbeit in Frage. Insbesondere die Source- und Drain-Elektroden sollten optimale ohmsche Kontakte mit dem halbleitenden Material bilden ^[229]. Zumeist werden daher Gold (~ 5.3 eV) ^[229], Pd (~ 5.1 eV) ^[213] oder PEDOT (~ 5.2 eV) ^[223] verwendet. Letzteres hat den Vorteil, dass die Elektroden auch via Inkjet-Printing herstellbar sind ^[73]. Als Gate-Elektroden werden zumeist hochdotiertes Si ^[229, 231, 232] und PEDOT ^[73] aber auch ITO ^[224, 233] und Ni ^[213] verwendet.

Isolatoren:

Die Isolatorschicht soll die Gate-Elektrode von der Halbleiterschicht und den weiteren Elektroden trennen. Ein wesentliches Kriterium für den Isolator beruht auf den Modellannahmen, wie sie für a-Si:H-Transistoren verwendet wird ^[234]. Die Shockley- bzw. ‚gradual channel‘ Approximation führt dazu, dass die Länge L des Transistors wesentlich größer als Dicke des Isolators (wenige 100nm) sein muss ^[228]. Die Kapazität pro Fläche C_i des Dielektrikums dagegen sollte hoch sein ^[228]. Bei hohen Gate-Spannungen muss dabei die Durchbruchfeldstärke des Isolators berücksichtigt werden ^[16, 61].

Dabei können sowohl anorganische als auch organische Isolatoren verwendet werden.

Anorganische Isolatorschichten können beispielsweise aufgewachsene oder durch Sputterverfahren hergestellte SiO_x -Schichten ^[231, 232] oder AlO_x ^[235] oder via chemische Gasphasenprozesse hergestellte SiN_x -Schichten ^[229] sein. Im Falle der Polymere können PMMA, Poly(p-hydroxystyrol) (PHS), oder Polyimide, wie z. B. das Kapton, zum Einsatz kommen. Des Weiteren gilt es bei nachfolgenden Beschichtungsprozessen aus Lösung zu beachten, dass die Isolatorschicht nicht angelöst wird. Dabei sind insbesondere die Polyimide, die aus löslichen polymeren Precursoren hergestellt werden, unlöslich. Das PHS besitzt aufgrund der polaren Hydroxygruppe eine deutliche andere Löslichkeit als die typischen apolaren Halbleiter. Eine verbesserte Performance des Transistors erhält man, wenn man das PHS durch Reaktion mit einem Melaminharz in ein Netzwerk überführt ^[236].

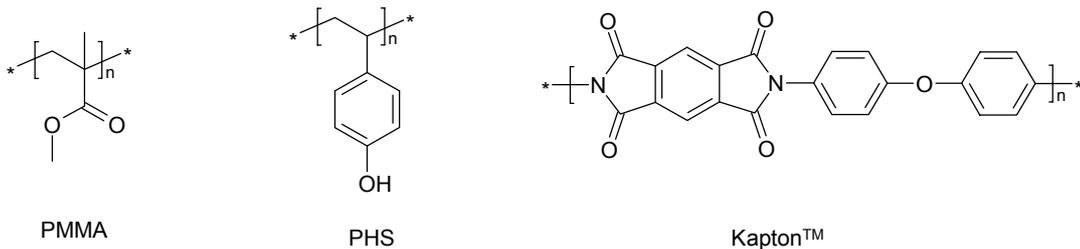


Abb.1.20 Polymere Isolatoren in organischen Transistoren ^[16]

Des Weiteren gilt zu beachten, dass die Oberflächenrauigkeit des Isolators so gering wie möglich sein sollte ^[16]. Ebenso wesentlich ist, dass bewegliche ionische Verunreinigungen ^[229] oder Dipolwechselwirkungen, die zu einem vermehrten Festhalten (‚Trapping‘) der Ladungsträger führen, zu vermeiden sind. Häufig wird die Oberfläche der anorganischen Isolatoren mit OTS (Octadecyltrichlorosilan) hydrophobisiert ^[210, 235-237]. Bei hochgeordneten organischen Halbleitern, wie dem Pentacen, führt dies auch zu einer günstigeren Ausrichtung des Halbleitermaterials auf der Oberfläche ^[235]. Daneben können auch apolare Polymere (mit einer geringen Dielektrizitätskonstante), wie α -Methylstyrol oder Teflon (Polytetrafluorethylen) zum Einsatz kommen ^[238, 239].

Halbleiter:

Der wesentlichste Parameter für den organischen Halbleiter ist die Beweglichkeit μ_{FET} .

Einige Problempunkte bzgl. des Ladungstransportes in organischen Materialien wurden bereits in Kap. 1.2 dargestellt. Zwar ist die Ladungsträgerbeweglichkeit eine spezifische Materialkonstante, diese ist aber im starken Maße von der Morphologie bzw. der Ordnung des Material abhängig ^[63, 122]. Dabei kann man zu einem gewissen Grad beschreiben, wie die Verhältnisse in einem Einkristall und wie diese in einem amorphen Material aufzufassen

sind. Der Ladungstransport in morphologischen Zwischenzuständen, wie flüssigkristalline Phasen oder polykristalline Phasen, kann vollständig nur schwer beschrieben werden ^[122]. Die gängigsten Materialklassen sind hierbei die Acene, insbesondere das Pentacen, Oligo- bzw. Polythiophene, Thiophenderivate oder auch Triphenylaminoligomere.

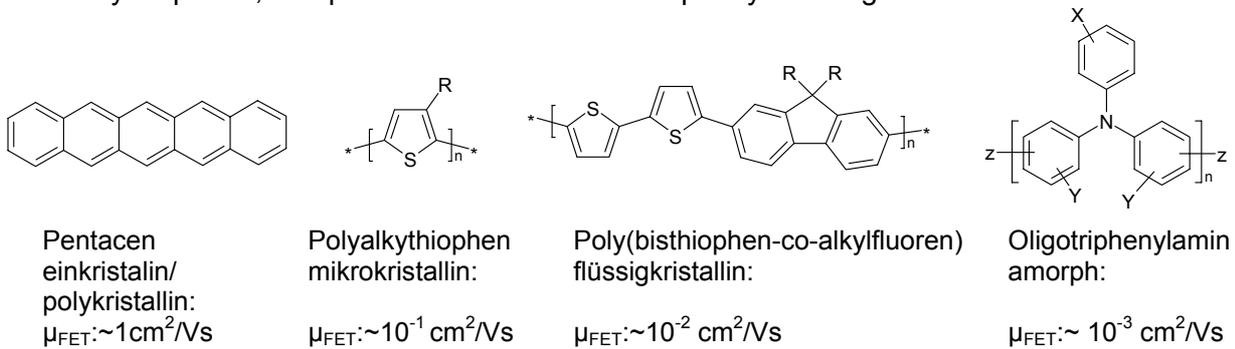


Abb. 1.21 Gängige organische Halbleiter in organischen Transistoren; die angegebenen Werte zeigen die bis dato maximal erreichbaren Transistorbeweglichkeiten (Pentacen ^[213, 223], Polyalkylthiophen ^[74, 76], Poly(bisthiophen-co-alkylfluoren ^[240], Oligotriphenylamin ^[241])

Eine weiterführende Einteilung der Materialien und der Zusammenhang mit der Transistorbeweglichkeit werden in Kap. 4 und Kap. 5 geschildert.

1.4.3 Der Leitungskanal in organischen Transistoren

Die typische Betriebsart eines organischen Transistors ist der so genannte ‚accumulation-enhanced-mode‘. Wird dabei ein Lochleiter als halbleitendes Material verwendet, werden die Drain- sowie die Gate-Elektrode mit einer negativen Spannung versorgt. Die wesentlichen Fälle sind dabei in Abb. 1.22 dargestellt.

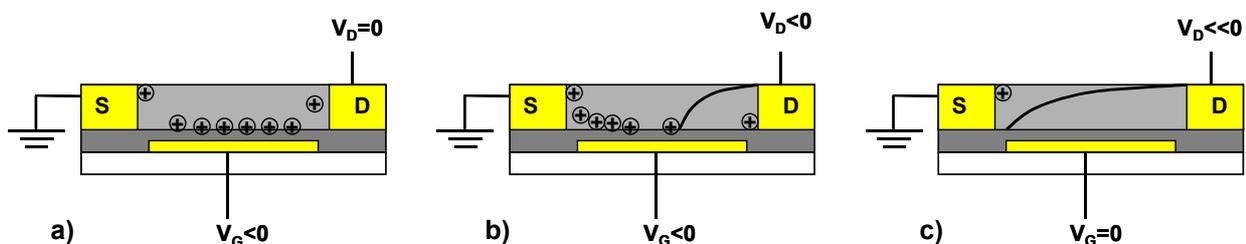


Abb. 1.22 Organischer Transistor unter Verwendung eines Lochleiters als halbleitendes Material bei verschiedenen angelegten Spannungen an den einzelnen Elektroden (S: Source, D: Drain; G: Gate; V_G : Gate-Spannung; V_D : Drain-Spannung): a) Ausbildung eines homogenen Leitungskanals; b) mit zunehmender Drain-Spannung wird die Besetzung des Leitungskanals inhomogen; dabei beginnt sich eine Verarmungszone auszubilden (gekrümmte Linie); c) bei sehr großen Drain-Spannungen kann die Verarmungszone bis zur Source reichen (nach ^[229])

Legt man eine negative Spannung an der Gate-Elektrode an, dann ergibt sich eine Anreicherung der eigentlichen Majoritätsladungsträger (Löcher) nahe der Grenzfläche Isolator-Halbleiter ^[229]. Man mag sich hier der Vorstellung eines Plattenkondensators bedienen. Wird eine Platte mit Ladungsträgern geladen, so erhält man eine entsprechende Ladungsmenge - allerdings mit anderen Vorzeichen - auf der gegenüberliegenden Platte. Hierbei spricht man von der Ausbildung des homogenen Leitungskanals (s. Abb. 1.22a). In organischen Materialien mag dies vermutlich nur in ersten beiden Moleküllagen stattfinden ^[242]. Die zusätzlich induzierten Ladungen gelangen in diesem Fall durch die Source-Elektrode (und Drain-

Elektrode) in die organische Schicht. Zur leichteren Injektion sollten diese einen ohmschen Kontakt mit dem Halbleiter bilden. Die Löcher wandern dann zur Grenzfläche Isolator-Halbleiter^[229].

Liegt des Weiteren eine negative Drain-Spannung an (s. Abb. 1.22b), dann bewegen sich die Löcher aufgrund des elektrischen Feldes in Richtung Drain, an der sie schließlich abfließen bzw. rekombinieren. Bei zunehmender negativer Drain-Spannung werden in der Nähe der Drain-Elektrode die Ladungen zunehmend abgesaugt. Dabei entsteht eine Verarmungszone an Löchern. Der Leitungskanal ist dabei inhomogen besetzt. Ist die Drain-Spannung so hoch, dass die Verarmungszone bis zur Source-Elektrode reicht, dann erhält man einen Sättigungsstrom (s. Abb. 1.22c). Bei einer zunehmenden Gate-Spannung bedarf es einer zunehmend höheren Drain-Spannung, bis der Sättigungsstrom erreicht wird (s. Kap.1.4.4 und Abb. 1.23).

Die hierfür wesentlichen physikalischen Zusammenhänge werden in Kap. 6.2 erläutert.

1.4.4 Strom-Spannungskennlinien und das On/Off-Verhältnis

Diese Gegebenheiten, wie in Abb. 1.22 dargestellt, kann man praktisch in den Strom-Spannungskennlinien beobachten (s. Abb. 1.23). Bei angelegter konstanter Gate-Spannung und steigender Drain-Spannung nimmt der Strom zunächst zu, bis dieser in einem Sättigungsbereich mündet. Die Auftragung wird als Outputcharakteristik bezeichnet (s. auch Kap. 6.2). Der erste Bereich wird als lineares Regime und der zweite als Sättigungsregime bezeichnet. Aus beiden Regimes lässt sich die Beweglichkeit des Halbleiters berechnen^[63].

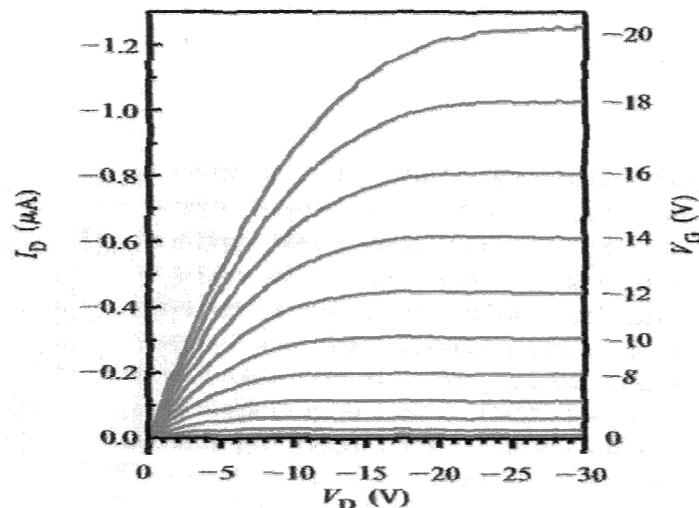


Abb.1.23 Outputcharakteristik (I_D gegen V_D bei konst. V_G in linearer Auftragung) eines organischen Transistors auf der Basis von α, ω -Dihexylsexithiophen; die Steigung des linearen Regimes steigt mit höheren Gate-Spannungen, wobei jede der Kurven mit zunehmender Drain-Spannung in einen Sättigungsbereich übergeht; aus^[15]

Aus der Abbildung mag man entnehmen, dass bei einer Gate-Spannung von 0 V nahezu kein Strom fließt. Die zunehmende Steigung bei zunehmender Gate-Spannung kann man auf den zunehmenden Feld-Effekt zurückführen. Dabei erkennt man auch, dass man eine größere Spannung an der Drain-Elektrode benötigt, bis der Sättigungsstrom erreicht wird (vergleiche. Abb. 1.22b und c). In einer logarithmischen Auftragung kann man dabei den Strom I_D bei hochreinen Materialien zu wenigen pA bestimmen^[15].

Wesentliches Kriterium eines organischen Transistors für eine Anwendung ist dessen On/Off-Verhältnis. Dieses ergibt sich aus dem Strom I_D bei keiner angelegten Gate-Spannung ($V_G = 0$ V; Off-Zustand) und bei einer beliebigen Gate-Spannung (z.B.: $V_G = -20$ V; On-Zustand) ^[229].

Die Drain-Spannung spielt dabei eher eine geringere Rolle (s. auch Kap. 6.2). In Abb.1.23 (nichtlogarithmische Auftragung!) wird sich ab $V_D = -5$ V dieses Verhältnis nicht wesentlich verändern ^[15]. Die typischen Transistorspannungen während eines Betriebes werden allerdings über 10 V liegen ^[229].

Für Anwendungen, sowohl im Displaybereich als auch für Speicherkarten, sollte das On/Off-Verhältnis vermutlich zwischen 10^6 und 10^8 betragen ^[16, 243].

Ein Zusammenhang zwischen den beiden wesentlichen Parametern, dem On/Off-Verhältnis, sowie der Beweglichkeit μ_{FET} kann folgendermaßen wiedergegeben werden:

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \left(\frac{\mu}{\sigma} \right) \frac{C_i^2}{qN_A t^2} V_D^2 \quad \text{Gl. 1.4}$$

Mit μ : Transistorbeweglichkeit, σ : Leitfähigkeit; C_i : Kapazität des Isolators/Fläche, q : absolute Elektronenladung, N_A : Ladungsträgerdichte, t : Schichtdicke des Halbleiters und V_D : Drain-Spannung ^[228].

Wesentlicher Punkt der Gleichung ist das Verhältnis μ/σ . Demnach erhält man ein hohes On/Off-Verhältnis, falls das Material eine sehr hohe Beweglichkeit und zugleich eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt. Doping des Halbleiters führt zwar zu einem Ansteigen der Beweglichkeit, aber auch zu einem verhältnismäßig größerem Ansteigen der Leitfähigkeit ^[229]. Das On/Off-Verhältnis wird daher geringer ^[60, 229]. Dies bedeutet demnach, dass das verwendete Material eine hohe Reinheit besitzen muss.

Ebenso wesentlich für die Schaltgeschwindigkeit eines Transistors ist die Kanallänge L . Die Länge entspricht dem Abstand zwischen der Source- und Drain-Elektrode, deren Distanz ein Ladungsträger überbrücken muss ^[61].

2. Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese neuer Materialien für (opto)-elektronische Bauteile. Sie sollen als aktives halbleitendes Material in organischen Leuchtdioden (OLEDs) oder organischen Transistoren (OFETs) zum Einsatz kommen.

Hierbei soll es sich bevorzugt um monodisperse, niedermolekulare Verbindungen handeln. Niedermolekulare Verbindungen haben im Gegensatz zu Polymeren den Vorteil hochaufreinigbar mit den gängigen Methoden der präparativen Chemie zu sein^[78, 93]. Ihr monodisperser Charakter führt daneben zu einheitlichen physikalischen Eigenschaften.

In dieser Arbeit werden die Zielmoleküle aus zwei unterschiedlichen Materialklassen hergestellt. Zum einen sind dies sternförmige Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen. Diese Verbindungen kristallisieren beim Abkühlen nicht, sondern bilden organische Gläser. Als zweite Materialklasse wurden stäbchenförmige Moleküle ebenfalls aus Fluoren- und Carbazoleinheiten aufgebaut. Diese Moleküle bilden hochgeordnete flüssigkristalline Phasen.

2.1 Sternförmige Moleküle auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen

Eine Möglichkeit besteht in der Synthese von organischen Gläsern. Hierbei handelt es sich um eine junge Stoffklasse, welche technisch in xerographischen Bauteilen oder in organischen Leuchtdioden eingesetzt wird. Unter organischen Gläsern versteht man niedermolekulare Verbindungen, die in der Lage sind eine stabile amorphe Phase bei Raumtemperatur zu bilden^[77, 78].

Ein weit verbreitetes Konzept ist dabei die Darstellung von Verbindungen mit sternförmiger Architektur^[92, 96-102]. Solche Verbindungen sollen dabei eine raumerfüllende, symmetrische und steife Struktur besitzen. Dies führt zu Verbindungen mit hohen Glasübergangstemperaturen^[79, 88].

Der hier verfolgte Ansatzpunkt zur Darstellung solcher sternförmigen Verbindungen ist das Verknüpfen von vergleichsweise steifen Fluorenen (Flügelgruppe) an eine konjugierte Kernstruktur (s. Abb. 2.1).

Ein wesentlicher Aspekt für den Einsatz solcher Verbindungen in (opto)-elektronischen Bauteilen ist die Kenntnis von der Lage der elektronischen Niveaus. Bei einem typischen Lochleiter sollten Löcher die Majoritätsladungsträger sein. Dieser sollte zudem eine geringe energetische Barriere bezüglich dessen HOMO-Niveau und der Austrittsarbeit der Elektrode bilden. Typische Lochblocker besitzen im Vergleich zu den Lochleitern ein tiefliegendes HOMO-Niveau^[107]. Die resultierende energetische Barriere soll den Lochtransport unterbinden. Des Weiteren weisen diese eine vergleichsweise große Bandlücke auf, so dass deren LUMO-Niveau eine geringe energetische Barriere zu dem LUMO-Niveau des Elektronentransportmaterial bilden. Die Lage des HOMO-Niveaus und des LUMO-Niveaus, sowie deren Bandlücke sind im Wesentlichen von der Konjugation des Systems abhängig. Die effektive Konjuga-

tion in diesen sternförmigen Verbindungen kann in einfacher Weise durch unterschiedlich konjugierte oder elektronenreiche Kernstrukturen beeinflusst werden.

Der Fluorengrundkörper besitzt im Vergleich zu einem Biphenyl eine doppelt so hohe Photolumineszenzquantenausbeute ^[135]. Sowohl niedermolekulare ^[244-246] als auch polymere ^[66, 152, 190] Fluorenverbindungen zeigen häufig eine intensiv blaue Fluoreszenz. Die dargestellten sternförmigen Verbindungen sollten daher auch als Emittler fungieren können.

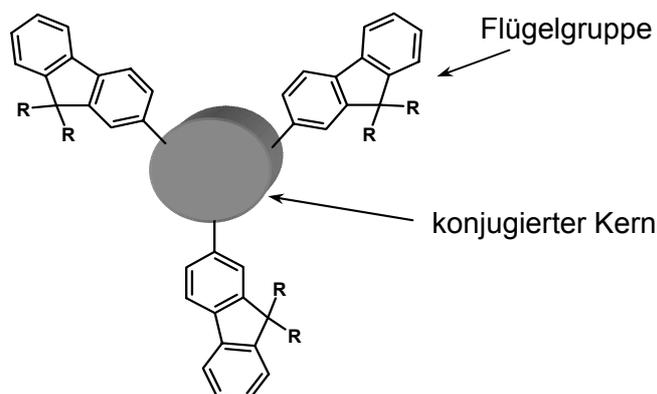


Abb. 2.1 Schematische Darstellung einer trigonal sternförmigen Verbindung mit 2-verknüpften Fluorenflügelgruppen

Die entsprechenden Zielmoleküle werden bzgl. ihrer thermischen, morphologischen und elektronischen Eigenschaften untersucht. In OLEDs können solche Verbindungen mit HOMO-Niveaus im Bereich von ca. -5.2 eV als Lochleiter fungieren. Moleküle mit tief liegenden HOMO-Niveaus und großen Bandlücken können als effektive Lochblocker verwendet werden. Ein geschickter Multischichtaufbau ermöglicht auch den Einsatz solcher Verbindungen als Emittler. Die lochleitenden sternförmigen Moleküle können auch als aktives Material in OFETs eingesetzt werden.

2.2 Flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen

Der wesentliche Parameter in einem organischen Transistor ist die Beweglichkeit μ . Diese kann in ein und demselben Material in Abhängigkeit von der morphologischen Struktur bis zu 9 Größenordnungen variieren ^[15]. Eine morphologisch höhere Ordnung kann zu höheren Beweglichkeiten führen.

Flüssigkristalline Verbindungen, deren flüssigkristalline Ordnung ohne zu kristallisieren eingefroren werden können, stellen ein interessanten Ansatzpunkt dar. So werden in einem Fluoren-bithiophencopolymer durch Orientierung in eine Monodomäne Beweglichkeiten von bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht ^[240].

Neben den Polymeren gibt es aber auch wohldefinierte niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Fluorenen. Werden zusätzlich reaktive Endgruppen in einer solchen Struktur eingeführt, erhält man sog. Reaktivmesogene. Diese besitzen den Vorteil, dass sie photolithographisch strukturierbar sind. Ein solches konjugiertes Reaktivmesogen

auf der Basis von Fluoren wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits hergestellt und ist in Abb. 2.2 dargestellt ^[90].

Das topologische Materialkonzept beruht hier auf einer linearen Struktur solcher Verbindungen.

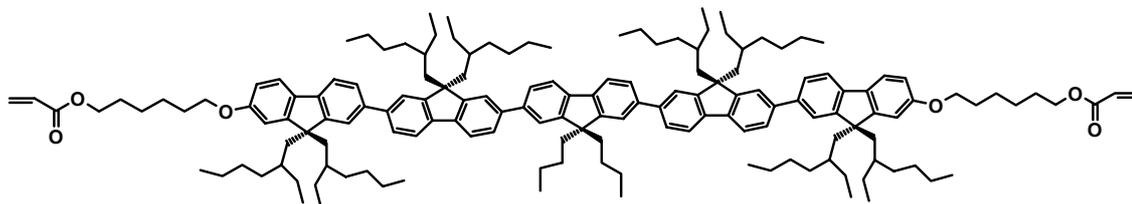


Abb. 2.2 Pentamer, 2,7-verknüpftes Fluorenderivat mit Bisacrylatendgruppen (Reaktivmesogen) mit dem Phasenverhalten $g-10n123i$ ^[90]

Die Synthese eines solchen Pentamers ist allerdings sehr komplex. Die Gesamtausbeute ist dabei sehr gering [73b]. In Transistoruntersuchungen hat sich zudem herausgestellt, dass dieses nicht als aktives Material, wohl aufgrund des tief liegenden HOMO-Niveaus, geeignet ist.

Ziel ist es flüssigkristalline Materialien und weiterführend Reaktivmesogene herzustellen. Diese sollen als Lochleiter fungieren und deren HOMO-Niveaus ohmsche Kontakte mit Gold (Austrittsarbeit: -5.3eV) bilden. Substitution eines Fluorens durch ein Carbazol soll dabei durch den elektronenschiebenden Stickstoff diese Anforderungen erfüllen. Solche Heteroaromaten sollen zudem eine größerer Stabilität an Luft aufweisen als dies für Thiophenderivate der Fall ist ^[229, 243]. Ein solches Molekül ist in Abb. 2.3 dargestellt.

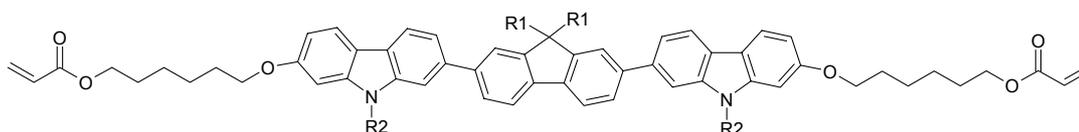


Abb. 2.3 Beispiel eines Reaktivmesogenes auf Basis von Fluorenen und Carbazolen

Daneben soll nach neuen Synthesestrategien zu einem einfachen aber effektiven Zugang zu solchen Verbindungen gesucht werden.

Diese sollen dann auf ihr flüssigkristallines Verhalten hin untersucht werden. Ebenso sollen durch einfache Methoden wie Absorptionsspektroskopie und Cyclovoltammetrie deren elektronischen Niveaus bestimmt werden. Schließlich sollen diese als halbleitendes Material in OFETs eingesetzt werden. Ein Aspekt ist dabei deren photolithographische Strukturierbarkeit.

2.3 N-Arylierte Tercarbazole

Bis dato ist es noch nicht vollständig geklärt, wie hoch die Beweglichkeit in einem amorphen Material sein kann. Gelingt es amorphe Systeme mit hinreichenden hohen Beweglichkeiten

herzustellen, würde dies eine attraktive Alternative zu kristallinen und zu flüssigkristallinen Materialien darstellen.

Ein interessanter Ansatzpunkt hierbei wurde von Avecia vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass amorphe Systeme auf der Basis von Oligoarylaminen beachtliche Beweglichkeiten μ_{FET} im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweisen. Solche Transistoren besitzen zudem eine ausgesprochen gute Stabilität an Luft ^[241].

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, anstelle eines Oligomerengemisches wohldefinierte Verbindungen herzustellen. Dies sollte eine einfachere Bestimmung der physikalischen Eigenschaften ermöglichen. Des Weiteren sollen anstelle der Triphenylamine N-Arylcarbazole zum Einsatz kommen. Ein N-Arylcarbazol ist hier als steiferes Triphenylaminanalogon aufzufassen. So können mit Molekülen mit geringem Molekulargewicht hohe Phasenübergangstemperaturen erreicht werden, was zu einer Stabilisierung einer amorphen Phase beiträgt. Die Verknüpfung in der 3,6-Position ist ähnlich zu der para-Verknüpfung von Triphenylaminen.

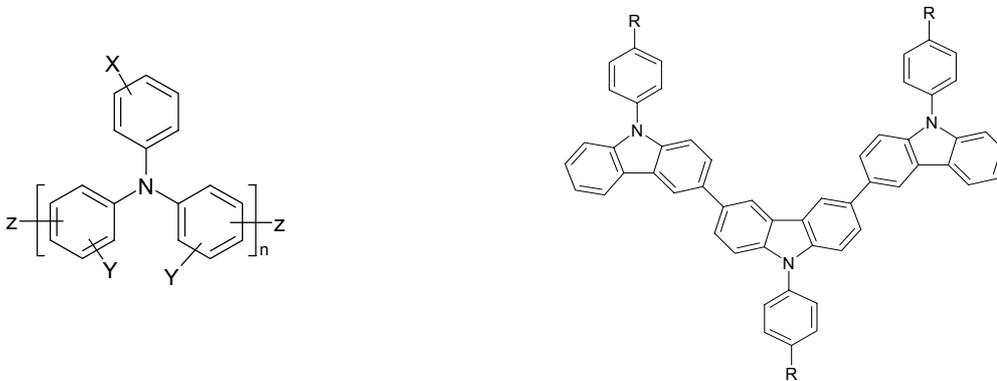


Abb. 2.4 Oligomere Triphenylamine ($X, Y = \text{Alkyl}$; $Z = \text{aromatischer Endcapper}$) ^[241] und N-aryliertes 3,6-verknüpftes Tercarbazol ($R = \text{Alkyl}$)

Topologisch betrachtet ergibt eine 3,6-Verknüpfung dabei ein gewinkeltes Molekül im Gegensatz zu den linearen 2,7-verknüpften Verbindungen, wie in 2.2 dargestellt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen synthetischen Teil mit den wesentlichen physikalischen Eigenschaften (Kap.3-5) sowie in einem Abschnitt, indem deren Einsatz in elektronischen Bauteilen, wie OLEDs und OFETs (Kap.6) vorgestellt wird.

3. Sternförmige Moleküle auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen

Ein wesentlicher Aspekt der Arbeit ist die Synthese von organischen Gläsern (OG) mit einer hohen Stabilität der amorphen Phase.

Organische Gläser sind in ihrem Verhalten ähnlich zu polymeren Verbindungen. In Analogie zu Polymeren können sie eine amorphe Phase ausbilden. Dies zeichnet sich durch das Vorhandensein eines Glasübergangs bei einer bestimmten Glasübergangstemperatur aus. Daher wird der morphologische Zustand organischer Gläser im Allgemeinen mit den selben analytischen Methoden, wie bei Polymeren üblich, charakterisiert ^[77, 78].

Jeder amorphe Zustand ist aus thermodynamischer Sicht instabil. Daher wird dieser meistens aus einem Ungleichgewichtsprozess erreicht. Dazu zählen Aufdampfprozesse, schnelles Unterkühlen von Flüssigkeiten oder Verfahren aus Lösung, wie z.B. Spincoatprozesse ^[77, 78]. Der Glaszustand ist im Gegensatz zu anderen festen Phasen, wie beispielsweise mikrokristallinen Strukturen, mit einer Reihe von Vorteilen verbunden. Die amorphe Phase zeichnet sich durch eine vollkommene Regellosigkeit der Moleküle zueinander aus. Daraus resultiert i.a. eine Isotropie aller physikalischen Eigenschaften. Gläser zeichnen sich durch eine hohe optische Transparenz und homogene Filmbildung mit geringen Oberflächenrauigkeiten aus ^[77, 78]. Großflächige Filmbildung kann durch technisch einfache Prozesse, wie Coating, realisiert werden. Korngrenzen, wie sie bei mikrokristallinen Strukturen auftreten, führen unter Umständen zu Streuphänomenen und daher zu wenig transparenten Filmen. Mikrokristallines Wachstum ist zudem mit Massentransport verbunden. Daher kann es zwischen den einzelnen Kristalliten einerseits zur Unterbrechung der Homogenität des Films und andererseits zur Anreicherung von Verunreinigungen an den Korngrenzen kommen. Dies führt zu brüchigen Filmen. Ein Aufbau eines stabilen Bauteils auf einem flexiblen Substrat erscheint in einem solchen Fall fragwürdig. Daneben kann der Ladungstransport, beispielsweise in einer OLED, an der Korngrenze verlangsamt oder völlig unterbunden werden ^[142, 162].

Beim Design eines optoelektronischen Dünnschichtdevices, wie eine OLED, wird daher oft auf glasbildende Verbindungen zurückgegriffen.

3.1 Organische Gläser in organischen Leuchtdioden

Neben der Glasbildung, wie dies mit Polymeren oder OGs realisiert werden kann, gibt es eine Vielzahl an Anforderungen an das aktive Material in einer organischen Leuchtdiode. Dazu zählt u.a. die Lage der energetischen Niveaus, Ladungstransport, Elektrolumineszenz sowie die Stabilität im Device.

Gegenüber Polymeren besitzen organische Gläser eine Reihe von Vorteilen. So sind molekulare Gläser monodisperse Substanzen. Sie besitzen daher einheitliche physikalische Eigenschaften. Dies ist insbesondere für die elektronischen Eigenschaften, wie HOMO- und LUMO-Niveau, sowie der entsprechenden Bandlücke von Bedeutung ^[77].

Sie besitzen keine reaktiven Endgruppen. Dies verringert das Degradationsverhalten eines Devices und erhöht somit dessen Lebensdauer ^[134].

Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Struktur und der sehr geringen Kristallisationsneigung ist eine gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln gewährleistet ^[94, 95]. Starre und kettensteife Polymere sind häufig nur nach Substitution durch Alkylgruppen löslich ^[48].

Ebenso ist es aufgrund des monodispersen und niedermolekularen Charakters der organischen Gläser möglich, diese effektiv durch chromatographische Verfahren aufzureinigen. Organische Gläser mit typischen Molekulargewichten von ~1000 g/mol sind zudem durch Sublimation aufreinigbar ^[93-95]. Hochaufgereinigte Verbindungen besitzen weniger Fallenzustände für Ladungsträger. Daraus resultiert ein effizienteres Device. Zudem ermöglicht die Evaporation von Verbindungen den Aufbau von Multischichtbauteilen mit angepassten Energieniveaus und höherer Effizienz ^[134].

Dennoch ist neben den elektronischen Eigenschaften die Glasbildung und die Stabilität der Phase ein wichtiger Parameter. Zu bedenken gilt, dass organische Gläser mit einem typischen Molekulargewicht von ~1000 g/mol Glasübergangstemperaturen erreichen sollen, wie diese bei Polymeren (~10.000-100.000 g/mol) üblich sind. So liegen beispielsweise die Glasübergangstemperaturen von Poly-(9,9-dioctylfluorenen) zwischen 55-95°C ^[66].

Die Synthese von niedermolekularen Verbindungen mit hohen Glasübergangstemperaturen ist daher ein wesentlicher Punkt. Insbesondere beim Einsatz in einer OLED ist dies nachfolgend erläutert.

Eine OLED kann während des Betriebs lokal Temperaturen von ~90°C und höher erreichen ^[247]. Ebenso muss die Schwankung der Umgebungstemperatur berücksichtigt werden (industrielle Anforderung: -40°C bis +80°C) ^[170]. Alleine durch Sonneneinstrahlung können bereits beträchtliche Temperaturen im Device erreicht werden. Eine OLED auf der Basis von TPD ($T_g = 60^\circ\text{C}$) könnte somit auch ohne Betrieb bereits degradieren. Degradation beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur tritt häufig schlagartig ein. Diese hat ihren Ursprung entweder in einer Rekristallisation der Substanz, in einer Schichtdickenänderung oder aufgrund von Entnetzung ^[188]. Die eigentliche Zerstörung des Devices resultiert dann durch Herabsetzung der Durchbruchfeldstärke, Tunnelströme und Kurzschlüsse ^[134]. In der Praxis können aber solche Devices auch unterhalb der Glasübergangstemperatur aufgrund von einsetzender Kristallisation degradieren ^[79]. Die Zusammenhänge zwischen organischen Gläsern und die wesentlichen Parameter zur Ausbildung eines stabilen amorphen Zustands werden in Kap. 3.5.1.2 diskutiert.

Hohe Glasübergangstemperaturen ($>100^\circ\text{C}$) werden leicht mit elektronendefizitären OGs, wie TPQ (151°C) ^[248] oder AIQ₃ (175°C) ^[79] erreicht. Dies mag auch neben der starren und raumerfüllenden Struktur auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen zurückzuführen sein ^[79, 88]. Neben den Elektronenleitern basieren typische Lochtransporter zumeist auf elektronenreichen aromatischen Aminen. Sie besitzen bei ähnlichem Molekulargewicht vergleichsweise niedrige T_g s zwischen 60-100°C (TPD: 60°C; α -NPD: 95°C; MTDATA: 75°C) ^[77, 79]. Dies kann durch die höhere Flexibilität der Moleküle aufgrund der N-Inversion des aromatischen Amins erklärt werden. Ein gängiges Konzept zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur ist die Versteifung der Moleküle durch Verbrückung, wie z.B. eine N-Carbazolverknüpfung (TCTA: 151°C) ^[100] im Vergleich zu einer N-Diphenylaminverknüpfung oder durch eine Spiroverknüpfung (Spiro-TAD: 133°C) ^[94, 95]. Auch eine Erhöhung des Molekulargewichts hat einen Anstieg der Glasübergangstemperatur zur Folge (MTBDAB: 134°C) ^[77].

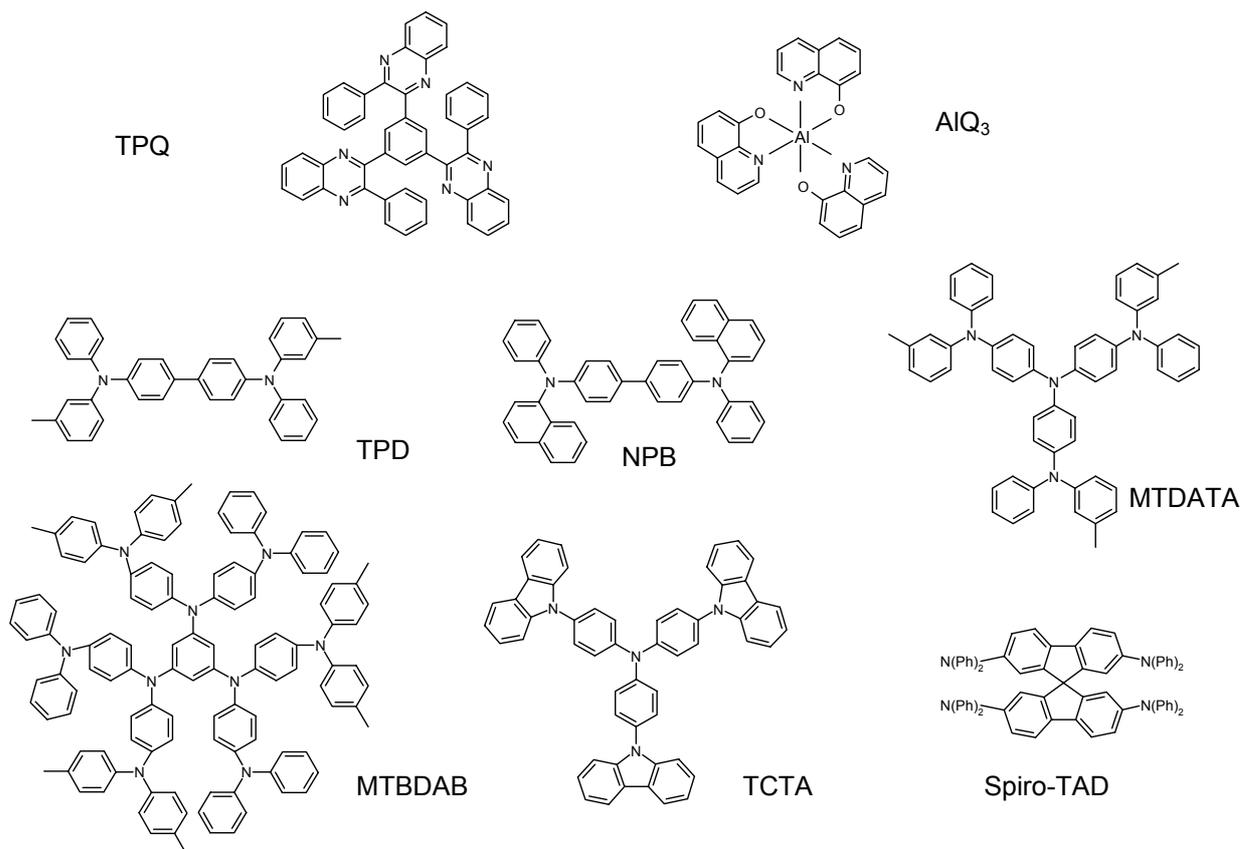


Abb.3.1 Strukturen organischer Gläser (s. Text)

3.2 Materialauswahl

Für OLEDs ist man immer noch auf der Suche nach einem effizienten blauen Emitter^[13]. Problematisch erweist sich aber zu einem die Stabilität solcher Verbindungen aufgrund von Degradation oder Aggregation und zum anderen eine geringe Effizienz aufgrund geringer Lumineszenzquantenausbeuten^[13].

Ziel hierbei ist es niedermolekulare, stabile, blaue Emitter zu synthetisieren. Dabei dürfen allerdings andere Aspekte, wie eine hinreichend stabile, amorphe Phase und gegebenenfalls der Ladungstransport nicht außer Acht gelassen werden. Letztlich muss ein Kompromiss zwischen Photolumineszenzquantenausbeute, Glasübergangstemperatur und Ladungstransport gefunden werden. Nachfolgend werden literaturbekannte Beispiele, welche als blaue Emitter dienen, erläutert, um die Wahl der einzelnen Bausteine zu eruieren.

Als blaue Emitter kommen Materialien mit einer Bandlücke von $\sim 3\text{eV}$ in Frage.

Dies ist ein typischer Wert für aromatische Amine. Um dabei in OLEDs eine effiziente blaue Emission zu erzeugen bedarf es zumeist komplexer Devicekonfigurationen (s.Kap.6)^[104, 105, 249-253]. Niedermolekulare blaue Emitter basieren häufig auf Stilbenderivaten^[164, 201, 254, 255].

Deren Lebensdauer solcher Verbindungen mag unter Umständen durch Photooxidation an der vinylischen Doppelbindung limitiert sein^[256]. Daneben können auch rein carbocyclische Verbindungen eingesetzt werden^[94, 95, 201, 257].

Polymere blaue Emitter basieren bevorzugt auf alkylsubstituierten Arylenen wie Poly-(paraphenylen) (PPP)^[258, 259], Poly-(fluoren) (PF)^[66, 152, 190], Poly-(indenofluoren) (PIF)^[260, 261] oder leiterartigem Poly-(paraphenylen) (ladder-PPP)^[262-264].

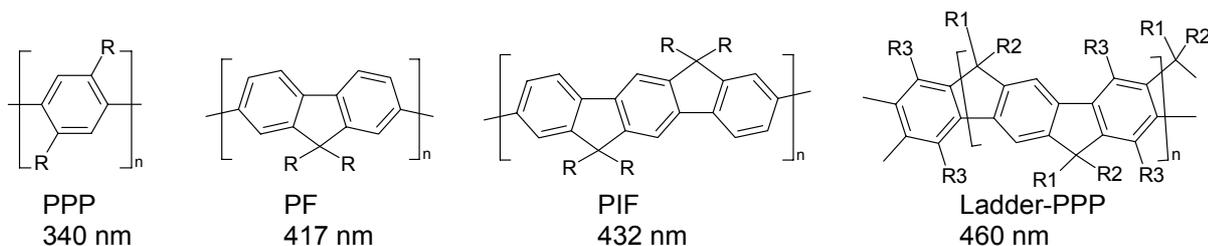


Abb.3.2 blau fluoreszierende Polyarylene und deren Emissionsmaxima (nach [265])

Der Fluorengrundkörper an sich ist ein exzellentes Chromophor [135]. Niedermolekulare Fluorene dienen als blaue Laserfarbstoffe [244-246]. Polyfluorene und dessen Copolymere stellen praktisch die einzige Polymerklasse dar, die in der Lage ist alle Farben des Spektrums mit hohen Photolumineszenzquantenausbeuten (0.6-0.8 in Lösung) [266-269] darzustellen [66, 152, 190].

Im Vergleich zu einem Biphenyl zwingt die Verbrückung am Fluoren die beiden Aromaten in eine Ebene [135]. Daraus resultiert eine Versteifung der Struktur, was i.a. eine Erhöhung der Glasübergangstemperaturen zur Folge hat.

Vergleicht man zudem die Glasübergangstemperaturen von TCTA (N-Carbazol-verknüpftes Triphenylamin) [100] und TDATA (N-Diphenylamin-verknüpftes Triphenylamin = methylloses Derivat des MTDATA; s. Abb. 3.1), so steigt durch die Verbrückung die T_g von 89°C auf 151°C [77].

Vergleicht man wiederum PPP mit PF so bewirkt Alkylsubstitution am PPP eine zusätzliche Verdrillung der Aromaten, so dass daraus ein hypsochromer Shift resultiert [190, 260]. Alkylsubstitution in der 9-Position von Fluorenen hat keinen Einfluss auf die energetischen Eigenschaften, wie z. B. auf die Bandlücke oder auf das HOMO-Niveau.

Alkylsubstitution an Fluorenen hat allerdings Einfluss auf die Höhe der Glasübergangstemperatur. Sie sinkt mit steigender Alkylkettenlänge. Andererseits mag eine zunehmende Alkylkettenlänge Einfluss Auswirkungen auf die Photolumineszenzquantenausbeute nehmen [48]. Im Sinne eines ‚Guarding-Konzepts‘ [270] haben Alkylgruppen zwar keinen direkten Einfluss auf die Photolumineszenzquantenausbeute, allerdings halten diese die Moleküle auf Distanz, so dass eine gegenseitige Deaktivierung (Quenching) der Moleküle vermieden wird [135]. Ein Kompromiss ist folglich die Höhe der Glasübergangstemperatur gegen die Effizienz der Lumineszenz.

Des Weiteren gilt zu bedenken, dass nach Shirota mit der zunehmender Größe des Moleküls neben den Glasbildungseigenschaften auch das freie Volumen steigt [77]. Ein großes freies Volumen in einem organischen Glas allerdings mag sich negativ auf den Ladungstransport auswirken. Dies bedeutet, dass die Stabilität des amorphen Zustands gegen den Ladungstransport abgewogen werden muss.

Die in diesem Kapitel dargestellten sternförmigen Verbindungen basieren auf Fluoren- und Carbazolflügelgruppen.

Carbazole und Fluorene können zunächst als verbrückte Biphenyle der folgenden homologen Reihe aufgefasst werden:

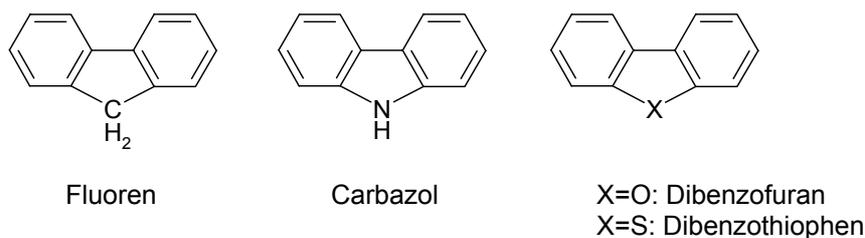


Abb.3.3 Homologe Reihe verbrückter Biphenyle

Via Alkylierung lassen sich bestimmte Eigenschaften wie Löslichkeit, Filmbildung und thermisches Phasenverhalten steuern. Im Allgemeinen wird die 9-Position mit Alkylketten substituiert. Die sternförmige Verbindung erhält man durch Verknüpfung dieser Bausteine in deren 2- oder 3-Position mit einer konjugierten aromatischen Kernstruktur. Ein solches Zielmolekül ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

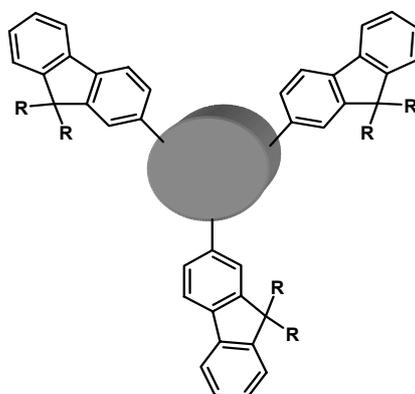


Abb.3.4 Schematische Darstellung einer sternförmigen Verbindung mit trigonaler Anordnung von 2-verknüpften Fluorenlügelgruppen an einem aromatischen Kerngerüst (Kreis)

Die effektive Konjugation in einer solchen sternförmigen Verbindung bestimmt deren elektronische Eigenschaften, wie HOMO- und LUMO-Niveau, Bandlücke und Emission.

Schließlich kann nach allen Abwägungen des Anforderungsprofils und den daraus resultierenden morphologischen und elektronischen Eigenschaften der Verwendungszweck (Lochleiter/Emitter/Lochblocker) der Verbindungen variiert werden.

3.3 Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden

Der wesentliche Schritt bei der Synthese von sternförmigen Verbindungen ist die Verknüpfung von aromatischen Flügelgruppen mit einem aromatischen Kerngerüst. Die Verknüpfung von Fluorenen oder N-substituierten Carbazolen mit weiteren aromatischen Kernstrukturen setzt daher eine Aryl-Aryl-Kupplung voraus.

Die moderne Synthesechemie kennt eine Vielzahl von Kupplungsreaktionen. Insbesondere bei der Auswahl der übergangsmetallvermittelten Kupplungsreaktionen sollten folgende Aspekte berücksichtigt werden ^[271]:

- Welches Metall wird verwendet (Ni, Pd, Cu)?
- Welche reaktiven Gruppen werden umgesetzt?
- Handelt es sich um eine katalytische Reaktion?

Diese Punkte sind wesentlich für die Effizienz, Umsatz, Ausbeute, Selektivität und Handhabbarkeit der Kupplungsreaktion [271].

Da die Mehrzahl der sternförmigen Verbindungen auf Kupplungsreaktionen von Fluorenen beruht, sind nachfolgend die wesentlichen literaturbekannten Methoden am Beispiel des Polyfluorens erläutert.

Polyfluorene stellen eine relativ junge Substanzklasse dar. Sie wurden erstmals Mitte der 80iger Jahre synthetisiert. Die Umsetzungen zum Polymer sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Diese lassen sich in 2 Kategorien unterteilen: oxidative Kupplung des Fluorengrundkörpers und übergangsmetallvermittelte Kupplung von reaktiven Fluorenderivaten [66].

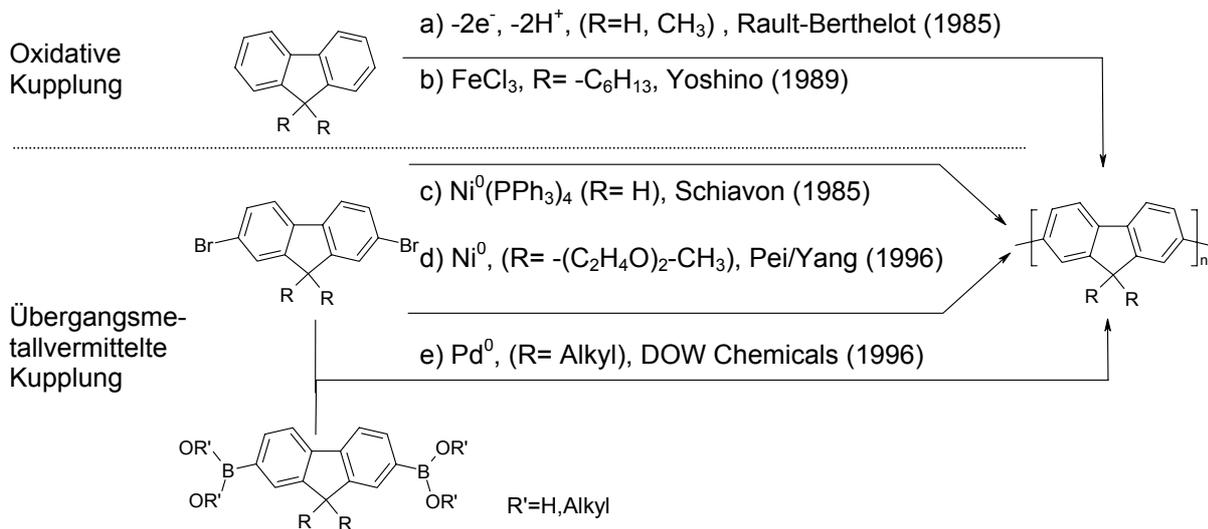


Abb.3.5 Methoden zur Herstellung von Polyfluoren (PF)^[152, 190, 272-275]

Elektrochemisch lässt sich Polyfluoren durch anodische Oxidation wie beispielsweise Poly(para-phenylen) oder Polythiophen herstellen [33, 34]. Dabei scheidet sich ein schlechtlöslicher bzw. unlöslicher Film an der Elektrodenoberfläche ab. Die oxidative Kupplung von 9,9-Dihexylfluoren mit FeCl₃ wurde von Yoshino berichtet [273]. Die lösliche Fraktion des Polymers ist mit M_n ~5000 g/mol niedermolekular. Beide Methoden sind nicht regioselektiv. Die Verknüpfung erfolgt demnach nicht exklusiv über die jeweiligen 2- und 7-Positionen und führt daher zu verzweigten oder vernetzten Polymeren. Diese Strukturdefekte führen zu Konjugationsbrüchen und daher zu schlechten optischen und optoelektronischen Eigenschaften. Zusammen mit dem niedrigen Molekulargewicht sind diese oxidative Kupplungen nicht besonders attraktiv [66].

Für diese Arbeit sind v.a. hocheffiziente und hochselektive Reaktionen von Interesse. Allgemein zählen dazu die übergangsmetallvermittelnden Kupplungsreaktionen zur Herstellung defektfreier π -konjugierter Polymere. Sie sind als irreversible Polykondensationsreaktionen

aufzufassen ^[265, 276, 277]. Dabei können sowohl bifunktionelle Monomere mit den gleichen reaktiven Gruppen (s. Abb. 3.5 c, d), sowie zwei bifunktionelle Monomere mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen verwendet werden (s. Abb. 3.5 e).

Bzgl. der Polyfluorendarstellung sind v.a. auf Nickel(0)- oder Palladium(0)verbindungen beruhende Reaktionen bekannt. Die Synthese von einem löslichen und regioselektiv verknüpften Polyfluoren in einer Yamamotoähnlichen Kupplung gelang erstmals Pei und Yang 1996 ^[275].

Auf Nickel basierende Systeme sind i.a. hochreaktiv ^[271]. Die Yamamoto-Kupplung ermöglicht daher den Zugang zu π -konjugierten hochmolekularen Homopolymeren von vielen strukturell unterschiedlichen Monomeren ^[278-283] (Polyfluoren: $M_n > 100.000$ g/mol ^[265]). Die Reaktionstemperaturen sind dabei moderat.

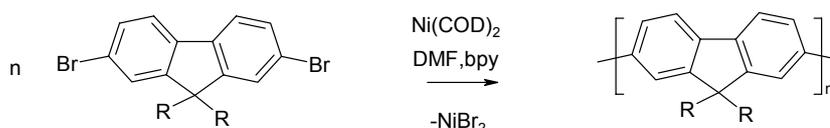


Abb. 3.6 Yamamoto-Kupplung zu Polyfluorenen ^[265, 266]

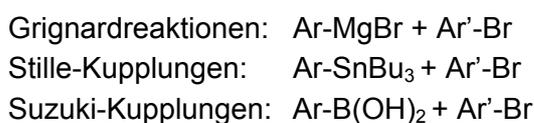
Die geläufigste Variante ist die Kupplung von Dibromarylenen mit Dicyclooctadien-Nickel ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und 2,2' Bipyridin in DMF. Sie gestattet aber auch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel/gemische und ist gegenüber einigen reaktiven Gruppen (CN, C=O) unempfindlich ^[277]. Allerdings sind nur statistische Copolymere möglich und somit ist ein gezielter Aryl-Arylaufbau nicht realisierbar ^[266-268, 283]. Zudem muss das teure $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in stöchiometrischen Mengen zugesetzt werden. Die Yamamoto-Kupplung zählt daher nur dann zu katalytische Reaktionen, wenn das eigentliche Kupplungsreagenz $\text{Ni}(0)$ durch Oxidation eines unedleren Metalls (z. B. Zn) während der Reaktion zurück gewonnen wird ^[275, 277].

Ein gezielter Aufbau von aromatischen Systemen ist praktisch nur mit Kreuzkupplungsreaktionen realisierbar. Dies beinhaltet sowohl die Kupplung von unterschiedlich aromatischen Verbindungen sowie die definierte Umsetzung von multifunktionellen Verbindungen. Kreuzkupplungsreaktionen haben die allgemeine Form ^[271]:



Zudem werden im Gegensatz zur oben angeführten Yamamoto-Kupplung katalytische Mengen an Palladiumkomplexen verwendet. Palladiumkatalysatoren sind zudem chemo-, regio- und stereoselektiver als Nickelverbindungen ^[271].

Beispiele für Pd-Katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind Grignardreaktionen, Stille-Kupplungen und Suzuki-Kupplungen ^[271, 284].



Oligofluorenaufbau via Grignardreaktionen ist mit Grignardreagenzien wie Ar-MgBr , Ar-Li , Ar-ZnBr möglich ^[245]. Diese neigen allerdings bereits während ihrer Herstellung zur Homo-

kupplung, so dass die Reaktion bei gezielten Oligomeraufbau auf monofunktionelle Grignardreagenzien beschränkt ist ^[245].

Die Stille-Kupplung ist zwar eine sehr effiziente Kupplungsmethode, die Entfernung der toxischen Zinnorganyle erweist sich allerdings als problematisch ^[271].

Suzuki-Kreuzkupplungen wurden erstmals Anfang der 80iger Jahre zur Aryl-Aryl-Verknüpfung eingesetzt ^[284]. Daneben sind auch weitere C-C-Knüpfungsreaktionen mit 1-Alkyl-, 1-Alkenyl-, 1-Alkynylverbindungen möglich ^[284-286].

Allgemein besitzt die Suzukikupplung eine Vielzahl von Vorteilen wie Verfügbarkeit der Reagenzien, milde Reaktionsbedingungen, Wasserverträglichkeit, einfacher Gebrauch in heterogenen Systemen, Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen, hohe Regio- und Stereoselektivität ^[287-289], geringe Effekte durch sterische Hinderung und geringe Katalysatormengen. Dabei handelt es sich um eine nichttoxische Reaktion. Bezüglich der eingesetzten funktionellen Gruppen sind sowohl die Reaktanden als auch die entstehenden Produkte nicht giftig. Zudem erweist sich die leichte Abtrennung der anorg. Borverbindungen als vorteilhaft ^[286].

Dieses Potential führte zu intensiven Forschungsbemühungen v.a. im pharmazeutischen und materialwissenschaftlichen Bereich, so dass sie heute zu den etablierten und weit verbreiteten Kupplungsmethoden zählt ^[290, 291].

Die oben genannten Vorteile führten zu der Entscheidung, den Aryl-Arylaufbau der Verbindungen, welche im Zuge dieser Arbeit synthetisiert wurden, mittels Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen durchzuführen. Nachfolgend sind der katalytische Zyklus, sowie relevante π -konjugierte Polymere und Oligomere aus Suzuki-Reaktionen vorgestellt, um die weiteren Konsequenzen zur Reaktionsdurchführung abzuleiten.

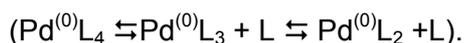
Ein typischer Katalysezyklus für Kreuzkupplungsreaktionen, wie in Abbildung 3.7 dargestellt, beinhaltet drei wesentliche Schritte: oxidative Addition (OA), Transmetallierung (TM) und reduktive Eliminierung (RE) ^[286].

Im ersten Schritt der oxidativen Addition ($\text{Pd}^{(0)} \rightarrow \text{Pd}^{(2)}$) wird ein stabiler σ -trans-Palladiumkomplex gebildet ^[284]. Dies erfolgt umso leichter, je reaktiver und je schwächer die Ar-X-Bindung ist. Daher erniedrigt sich die Reaktivität in der Reihenfolge

bzgl. X: I > OTf > Br >> Cl und

bzgl. Ar: elektronenarme >> elektronenreiche Arylene ^[284].

Die eigentliche Reaktion erfolgt mit dem ungesättigten PdL_2



Der gängigste Katalysator für die Suzukireaktion ist das Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium (PPh_3)₄Pd ^[284]. Sperrigere und elektronenreiche Liganden wie der typische PPh_3 -Ligand erhöhen i.a. die Reaktivität des Katalysatorsystems ^[284-286, 292, 293]. Solche Systeme sind u.a. aus industrieller Sicht interessant, da sie die Kupplung der billigen, aber wenig reaktiven Chlorarylenen ermöglicht ^[290, 291].

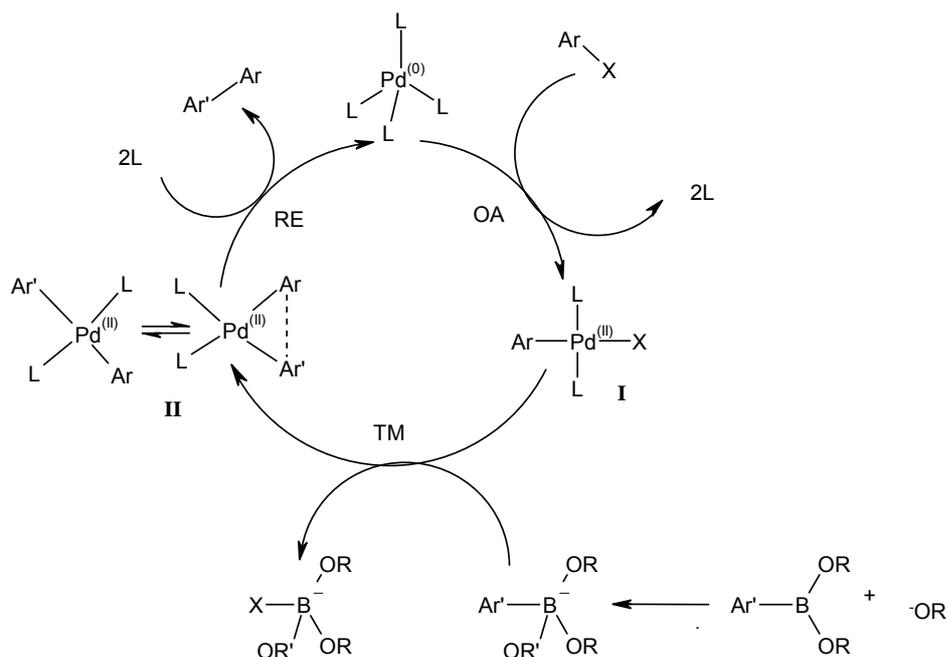


Abb.3.7 Katalysezyklus der Suzuki-Reaktion; nach ^[285])

Transmetallierung vollzieht sich dann mit einem ausreichend starken Nucleophil. Reine Organoboronsäuren oder deren Ester sind allerdings nur schwache Nucleophile. Erst durch Quaternisierung mit einer Base wird eine Reaktion möglich. Von den entstandenen cis- oder trans-Komplexen erfährt nur der cis-Komplex thermolytischen Zerfall (RE) ^[284]. Denn, wie im Schema angedeutet, fördert eine π -Orbital-Wechselwirkung zwischen den Aromaten die Ausbildung der Ar-Ar'-Knüpfung ^[284]. Des Weiteren, hat der wiedergebilde PdL₂-Katalysator (analoge Argumentation wie bei OA) einen geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss. Die mit **I** und **II** indizierten Spezies konnten experimentell nachgewiesen werden ^[285].

Allerdings wird durch das Verwenden einer Base -nachgewiesen bei der Verwendung eines Alkoholats- der Mechanismus wesentlich abgewandelt (s. Abb. 3.8).

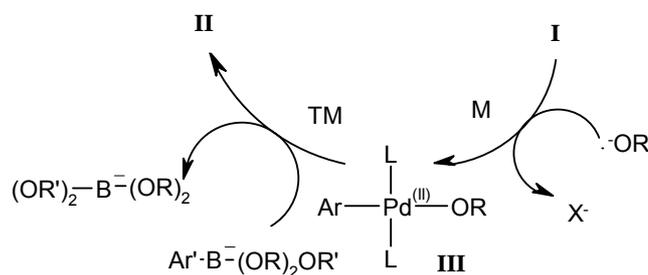


Abb.3.8 Eine mögliche Variante (Abwandlung der Transmetallierung) des Katalysezyklus nach Suzuki (nach ^[285])

Auch wenn dies für die Aryl-Aryl-Kupplung bis dato noch nicht nachgewiesen wurde, wird angenommen, dass aus **I** durch Metathese (M) die Spezies **III** gebildet wird ^[285]. Ein derartiger elektronenreicher Komplex ist weitaus reaktiver, so dass Transmetallierung zu **II** über diesen erfolgt. Auch wenn das Resultat letztendlich dasselbe ist, ist nach Suzuki dies der wesentliche Schritt des Katalysezyklus. Die Basen sind demnach im Verlauf einer Suzuki-

reaktion nicht nur für die Quaternisierung der Borverbindung verantwortlich. Sie müssen mindestens stöchiometrisch eingesetzt werden. In der Praxis werden 2-3fache molare Mengen eingesetzt ^[291, 292].

Die Wahl des Katalysators hat erheblichen Einfluss auf die Ausbeute, die Reaktivität und die Effizienz der Reaktion. So sind quantitative Umsätze möglich, hochreaktive Katalysatorsysteme ermöglichen auch das Kuppeln von Verbindungen mit geringer Reaktivität. Effiziente Katalysatoren mit TONs (turn over number) von über 75.000 ermöglichen den Einsatz von weniger als 0.01mol% ^[293]. Gängige Basen sind u.a. Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, NaOAc, NaOR, CsF, K₃PO₄ sowie Mischungen z.B. mit Ag₂O ^[286]. Ebenso Vielfältig ist die Wahl der Lösungsmittel/gemische und der Temperatur. Die effizienteste Methode wird daher zumeist kombinatorisch ermittelt ^[285].

Mit der Polykondensation via Suzuki-Reaktion zu löslichen PPPs von 1,4-Dihalogeno- und 1,4-Diboronsäurephenylen (AA/BB) oder 4-Bromphenylenboronsäuren (AB) beschäftigte sich Schlüter et al. ^[276]. In ähnlicher Weise stellte Scherf et al. aus 1,4-Dibrombenzophenone PPPs dar, die anschließend zu leiterartigen Polyparaphenylenen umgewandelt wurden ^[262-264]. Alternierende PPP-Copolymere und Poly(phenylthienylen)-Copolymere finden sich bei Tanigaki et al. ^[294]. PF und verschiedene alternierende Copolymere wurden von Leclerc et al. ^[295-297], Cho et al. ^[298] und Yu et al. ^[299, 300] hergestellt. Die ursprünglichen Molekulargewichte lagen dabei lediglich bei ~10.000 g/mol. Schlüter konnte, abhängig vom verwendeten Halogen und Katalysatorsystem, das Molekulargewicht von PPP steigern (M_n>50.000g/mol) ^[276] und bzgl. letzterem erreichten Goodson et. al. M_n>100.000g/mol ^[301]. Angaben von Dow-Chemicals zufolge sind bei optimierten Bedingungen PFs mit Molekulargewichten von 50.000-600.000 g/mol möglich ^[66]. Somit sind ähnlich hohe Molekulargewichte wie bei der Yamamoto-Kupplung möglich ^[265]. Dies bedeutet aber auch, dass bei diesem Polykondensationstyp (AA/BB) hohe Umsätze ohne Abbruch- oder Nebenreaktionen stattfinden müssen. Neben den Polymeren sind auch einige Oligomere bekannt. Molekular einheitliche Oligomere sind häufig schwieriger aufzubauen, da sie eine Folge von Kupplungsreaktionen bedingen. Eine hocheffiziente Kreuzkupplungsmethode ist daher wünschenswert. Eine Variante zu einem gezielten Oligofluorenaufbau via Suzukikupplung wurde von Tsutsui et al. ^[302] und in unserer Arbeitsgruppe von Jandke et. al. ^[90] vorgestellt. Eine weitere Möglichkeit veröffentlichte Bäuerle et al., welcher durch Anbindung an einem Festkörper molekular einheitliche Oligothiophene sukzessiv aufbauen konnte ^[303-305].

Basierend auf diesen Erfahrungen wurden die Suzuki-Kupplungen in dieser Arbeit abgewandelt und optimiert. Je nach Anforderung an das System werden an geeigneter Stelle eventuelle Änderungen erläutert.

3.4 Synthese sternförmiger Verbindungen

Die Synthese gliedert sich in 3 Schritte:

- Synthese der Flügelgruppen
- Synthese der Kernverbindungen
- Kupplung von Flügel- und Kernverbindungen

3.4.1 Synthese der Flügelgruppen

Als Flügelgruppen in den sternförmigen Verbindungen wurden monofunktionelle Fluorene bzw. Carbazole verwendet.

Die beiden Verbindungen unterscheiden sich deutlich in ihrer elektronischen Struktur. Während aromatische Substitutionsreaktionen am Fluoren bevorzugt in der 2 und 7-Position erfolgen, dirigiert der Stickstoff des Carbazols diese in die 3 und 6-Position. Bei Einführung einer funktionellen Gruppe in das aromatische Grundgerüst, wie beispielsweise einem Bromid, erhält man demnach 2-Bromfluoren sowie 3-Bromcarbazol. Sollen weiterführende Reaktionen an der 2-Position des Carbazols erfolgen, muss eine entsprechende funktionelle Gruppe vor dem Ringaufbau eingeführt werden. 2-Bromcarbazol kann dabei durch eine Ringschlussreaktion von 4-Brom-2'-nitrobiphenyl mit Triethylphosphit erhalten werden (s. Abb. 3.9).

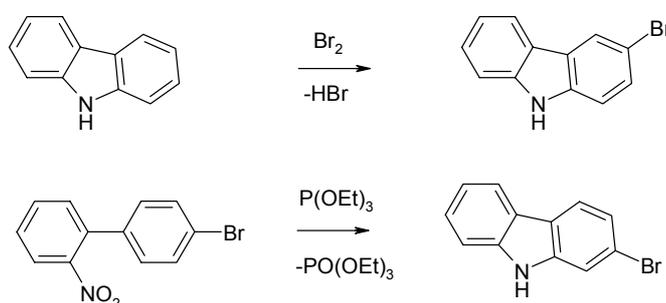


Abb. 3.9 Darstellung von 3-Bromcarbazol (nach ^[306]) und 2-Bromcarbazol (nach ^[307])

3-Bromcarbazol wurde von J. Ostrauskaite und 2-Bromcarbazol von M. Sonntag zur Verfügung gestellt. 2-Bromfluoren ist käuflich erhältlich.

Die weiteren Umsetzungen an den verschiedenen Flügelgruppen sind in Abb. 3.10 dargestellt. Diese gliedern sich in die Alkylierung der jeweiligen 9-Position, sowie in die Umsetzung der Brom- zu den Borolanylderivaten.

Die Alkylierung der Fluorene und Carbazole dient mehreren Zwecken.

Diese Protonen sind sowohl beim Fluoren als auch beim Carbazol stark acide. Alkylierung dient daher zum Schutz der 9-Position vor unerwünschten Nebenreaktionen im weiteren Verlauf der Synthese. Des Weiteren ist bei nichtalkylierten oder monoalkylierten Fluoren bekannt, dass diese an Luft relativ leicht zu Fluorenonen oxidiert werden können (s. auch Kap. 3.6.4). Eine derartige unerwünschte Reaktion kann auch bei unvollständig alkylierten Fluoren während des Devicebetriebes an Luft auftreten und führt zu ineffizienten oder unbrauchbaren Bauteilen ^[308, 309].

Zudem hat die Verwendung unterschiedlicher Alkylgruppen Einfluss auf die Löslichkeit, Filmbildung und Photolumineszenzquantenausbeute (s. Kap. 3.2).

Ebenso kann damit das thermische Phasenverhalten sowohl in der Höhe der Glasübergangstemperatur als auch in der Stabilität einer amorphen Phase gesteuert werden (s. Kap. 3.5).

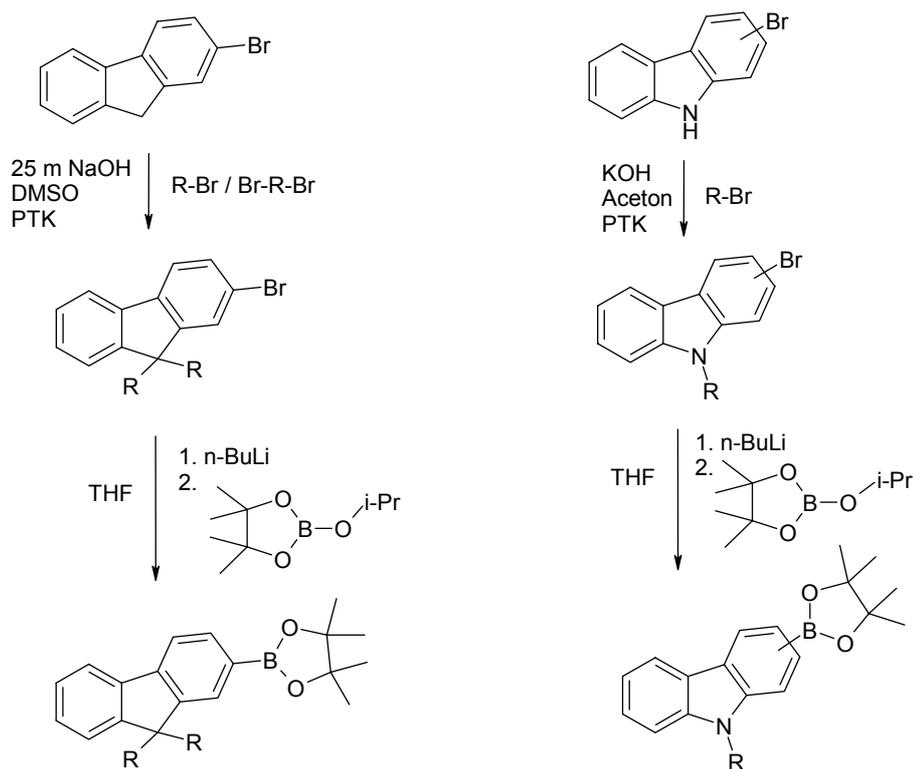


Abb.3.10 Synthese von Fluoren- und Carbazolfügelgruppen ($R = \text{Alkyl}$)

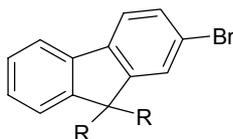
Alkylierungsreaktionen an Fluorenen

Literaturbekannte Alkylierungsreaktionen erfolgen häufig mit der Abstraktion der Protonen mittels $n\text{-BuLi}$ [310, 311]. Anschließend wird das entsprechende Alkylbromid zugegeben. Bei Fluorenen kann dabei quantitativer Umsatz erreicht werden [295]. Allerdings setzt dies nicht nur tiefe Temperaturen voraus, sondern es werden auch hochreine und wasserfreie Lösungsmittel benötigt [311].

Da die Protonen mit einem pK_a von ~ 23 vergleichsweise acide sind [312], sind auch weniger starke Basen wie KOH ausreichend. Die Alkylierung kann dabei auch weitaus einfacher in einem wässrigen NaOH/DMSO -2-Phasensystem nach einer Patentvorschrift der Dow-Chemical-Company durchgeführt werden [67]. Die Ausbeuten sind dabei zum Teil quantitativ. Die Zugabe von Ammoniumchloriden als Phasentransferkatalysatoren beschleunigt den Umsatz. Ebenso bewirkt Temperaturerhöhung eine Verkürzung der Reaktionsdauer. Limitierende Faktoren sind allerdings der Siedepunkt des verwendeten Alkylbromids ($\text{C}_2\text{-Br} \rightarrow \text{C}_8\text{-Br}$: Reaktionstemperatur: $60 \rightarrow 100^\circ\text{C}$), der sterische Anspruch ($n\text{-Octylbromid}$ reagiert schneller als $2\text{-Ethyl-hexylbromid}$), sowie die Art des Bromids (primäres Bromid oder sekundäres Bromid). Im Vergleich zwischen $n\text{-Bu-Br} > \text{iso-Bu-Br} \gg \text{sec-Bu-Br}$ ist eine vollständige Alkylierung beim letzteren schwer zu erreichen, da hier bei höheren Temperaturen zunehmend Eliminierung zum Buten eintritt (s. hierzu Kap. 4).

Während bei der Alkylierung mit Monobromalkanen konzentrierte Lösungen mit hohen Überschüssen des Bromids (Überschuss > 2) eingesetzt werden, verwendet man bei 1,4-Dibrombutan vorzugsweise geringer konzentrierte Lösungen und äquimolare Verhältnisse. Die hohe Stabilität des entstehenden Fünfrings ermöglicht Ausbeuten von 77%.

Die Synthesevorschriften und die wesentlichen Daten aller synthetisierten 2-Brom-9,9-dialkylfluorene sind im Kap. 9 aufgeführt. Eine Übersicht ist Tab.3.1 dargestellt.



Tab. 3.1 Synthetisierte 2-Brom-9,9-dialkylfluorene

	R,R	R,R	R,R	R,R	R,R	R,R ¹⁾	R
Alkylrest in 9,9-Position des Fluorens	Ethyl	Isopropyl	Butyl	Hexyl	Octyl	2-Ethylhexyl	Spirocyclopentan ²⁾
Ausbeute [%]	97	77	91	93	97	98	77

1) s. Kap.4

2) s. hierzu Kap.3.4.3.5

Alkylierungsreaktionen an Carbazolen

Im Falle des Carbazols sind die Verhältnisse ähnlich.

Das Proton in der 9-Position kann mit KOH abstrahiert werden. Unter Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel erhält man das 9-Methylcarbazol^[313] in 88%iger Ausbeute. Das entsprechende Ethylderivat konnte durch Umsetzung des Carbazols mit Natriumhydrid und Ethyliodid in absolutem Dimethylformamid in 97%iger Ausbeute erhalten werden^[314].

Als bequeme Alkylierungsreaktion erweist sich hier die Umsetzung des Carbazols in Aceton mit KOH und einem Alkylbromid. Als Phasentransferkatalysator für das Fest-Flüssig-System verwendet man Tetrabutylammoniumhydrogensulfat^[315]. Durch die Verfügbarkeit vieler verschiedener Alkylbromide sind eine Reihe unterschiedlicher Alkylcarbazole zugänglich. Dabei können Ausbeuten zwischen 88-97% erreicht werden.

Die Synthesevorschriften und die wesentlichen Daten aller synthetisierten 2-Brom-9-alkylcarbazole sind im Kap. 9 aufgeführt. Die in diesem Abschnitt relevanten Carbazole sind das 2-Brom-9-(2-ethylhexyl)carbazol, welches man in 90%iger Ausbeute erhält und das 3-Brom-9-(2-ethylhexyl)carbazol, welches von J. Ostrauskaite zur Verfügung gestellt wurde. Alle weiteren Carbazole werden in Kap. 4 vorgestellt.

Im nächsten Schritt werden die Fluoren- und Carbazolbromide zu den entsprechenden Borolanylverbindungen umgesetzt, welche als Komponenten im Transmetallierungsschritt der Suzuki-Kupplung benötigt werden.

Die am häufigsten verwendeten Verbindungen sind Boronsäuren^[276] und deren Ester^[295-297]. Boronsäuren können allerdings nicht leicht in hoher Reinheit erhalten werden. Niedermolekulare Säuren sind im Gegensatz zu den cyclischen Estern hygroskopisch und schwer durch Umkristallisation oder durch Säulenchromatographie aufzureinigen^[295]. Bei den cyclischen Estern soll die zumeist glykolartige Schutzgruppe Nebenreaktionen während der Suzukireaktion verhindern^[295].

Dabei sind verschiedene cyclische Boronsäureester und deren Herstellung literaturbekannt^[271, 284-286, 316-318].

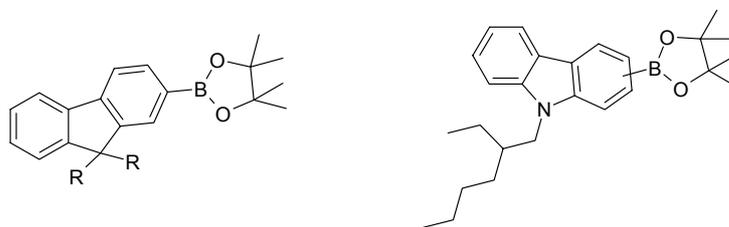
In dieser Arbeit wurden ausschließlich 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-arylene hergestellt^[311]. Die Umsetzung von Bromderivaten mit n-BuLi und anschließender Substitution der lithiierten Verbindung mit 2-Isoproxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zählt zu einer der effizientesten Darstellungsmethoden^[90]. Um dabei das Borolanylderivat in hohen Ausbeuten zu erhalten, hat es sich als notwendig herausgestellt, die Reaktion bei tiefen

Temperaturen (-78°C bis -60°C) während der Lithiierung in absoluten THF zu halten. Als Nebenreaktion tritt bei Fluorenen vermutlich eine Dehalogenierung unter Bildung von Buten und LiBr ein. Ebenso ist bei Temperaturerhöhung eine Dimerisierungsreaktion zwischen lithiierten Fluoren und dem Bromfluoren vorstellbar (s. Kap. 3.3). Ein Indiz dafür sind die violett-blau fluoreszierenden Nebenprodukte, welche auf eine deutlich höhere Konjugation, als dies bei einem einzelnen Fluorenochromophor der Fall ist, schließen lässt^[90]. Bei Carbazolen kann es nachweislich zur Butylierung der 3 oder 6 Position kommen. Die Butylierung kann gegebenenfalls durch die Verwendung von sec-BuLi oder tert-BuLi vermieden werden. Bei genauer Temperaturkontrolle kann auch n-BuLi verwendet werden.

Weiterhin tritt möglicherweise die Abspaltung der Glykolgruppe während der Säulenchromatographie aufgrund des sauren Charakters des Kieselgels auf.

Monoborolanylverbindungen können in typischen Ausbeuten von ~75% nach Chromatographie erhalten werden. Sie sind im lösungsmittelfreien Zustand lagerstabil.

Die Synthesevorschriften und die wesentlichen Daten aller synthetisierten Monoborolanylderivate sind im Kap. 9 aufgeführt. Eine Übersicht ist Tab.3.2 dargestellt.



Tab. 3.2 Synthetisierte Monoborolanylderivate

	Alkylrest in 9,9-Position des Fluorens							Position des Boronsäureesters am Carbazol	
	R,R	R,R	R,R	R,R	R,R	R,R ¹⁾	R	2	3
	Ethyl	Isopropyl	Butyl	Hexyl	Octyl	2-Ethylhexyl	Spiro-cyclopentan ²⁾		
Ausbeute [%]	79	69	72	75	85	81	62	66	80

1) s. Kap.4

2) s. hierzu Kap.3.4.3.5

3.4.2 Synthese der Kernverbindungen

Die andere für die Kupplung benötigte Komponente ist eine Multihalogenverbindung.

Das 1,3,5-Tribrombenzol ist käuflich erhältlich und das 2,3,6,7,10,11-Hexakisbromtriphenylen wurde von C. Erdelen zur Verfügung gestellt. Die weiteren Kernkomponenten, wie 4,4',4'' Triiodtriphenylamin, 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-benzol und 1,3,5-Tris-(5-bromthien-2-yl)-benzol waren synthetisch zugänglich. Die Kernverbindungen sind in Abb. 3.11 dargestellt.

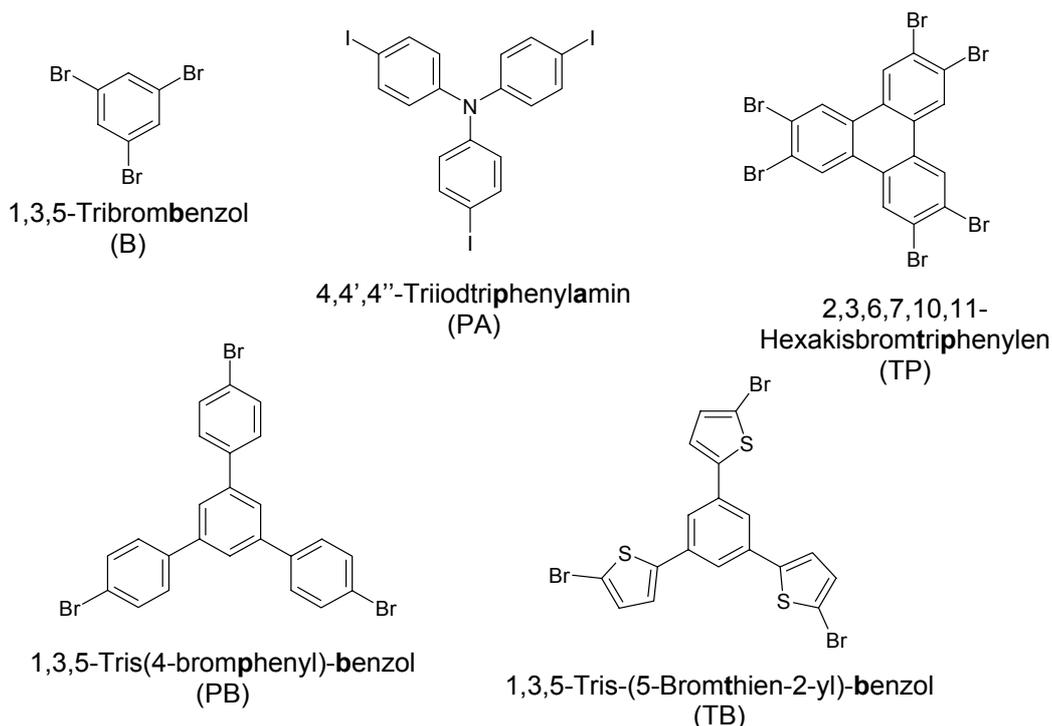


Abb.3.11 Kernkomponenten für die Herstellung sternförmiger Verbindungen

4,4',4'' Triiodotriphenylamin kann, wie in der Literatur beschrieben ^[92, 319], durch Iodierung von Triphenylamin mit KI/KIO₃ ^[320] in Essigsäure dargestellt werden.

1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-benzol erhält man in einer Cyclisierungsreaktion von drei Molekülen 4-Bromacetophenon mit einer katalytischen Menge an Trifluormethansulfonsäure in Toluol unter Wasserabscheidung. Das Rohprodukt erhält man bereits wie in der Literatur beschrieben beim Abkühlen als orange Kristalle ^[321]. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester können schließlich farblose Nadeln isoliert werden.

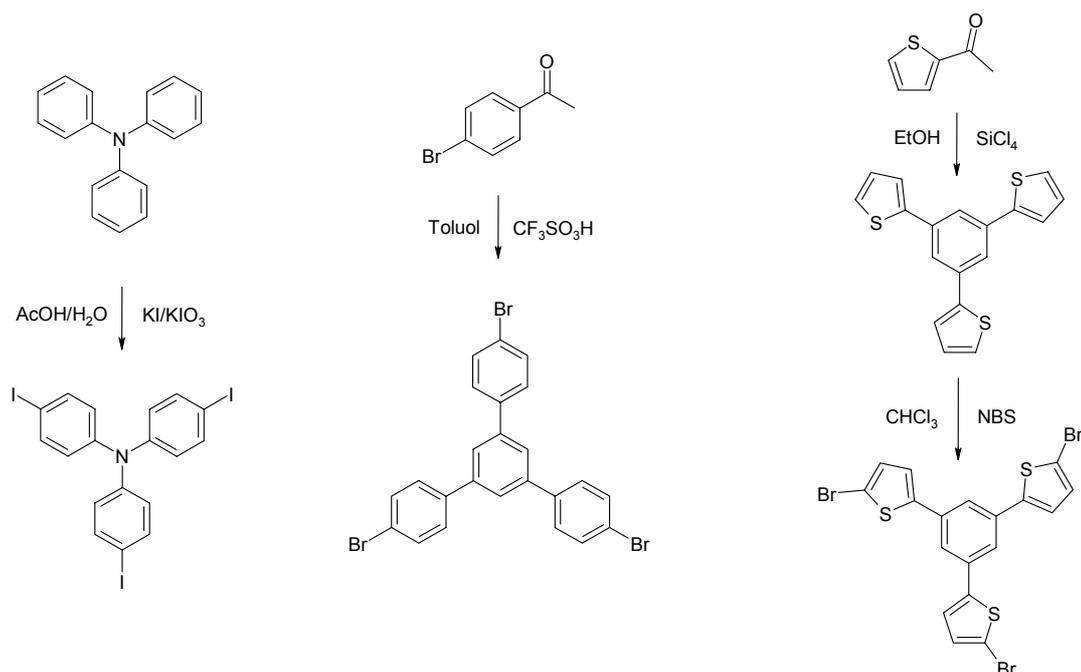


Abb.3.12 Synthese von Kernverbindungen

1,3,5-Tris-(5-Bromthien-2-yl)-benzol konnte dagegen nicht in analoger Weise aus 2-Acetyl-5-bromthiophen erhalten werden. Die Reaktion bleibt auf der Stufe der dimeren Verbindung stehen^[322]. Höhere Temperaturen führen zu einem polymeren Produktgemisch. Ebenso ist in diesem Fall der Kernaufbau mittels Suzuki-Kupplung aus der Thiophenboronsäure und 1,3,5-Tribrombenzol nicht zufrieden stellend. Hier musste zunächst aus 2-Acetylthiophen mit einem Überschuss an Siliziumtetrachlorid in wasserfreien EtOH 1,3,5-Tris-(thien-2-yl)benzol hergestellt werden. Anschließend erhält man durch Bromierung mit NBS die Kernkomponente^[322].

3.4.3 Suzukikreuzkupplung zu sternförmigen Verbindungen

Die Synthese der sternförmigen Verbindung erfolgt via Suzukikreuzkupplung. Prinzipiell sind aus den oben dargestellten Boronsäurenestern und den Bromverbindungen alle möglichen Kombinationen vorstellbar. Die Suzukireaktion ist relativ komplex (s. o.). Die einzelnen Bedingungen werden von Fall zu Fall einzeln vorgestellt.

3.4.3.1 Kupplung von Fluorenen mit Aromaten ohne Heteroatome

Die typische Suzukireaktion erfolgt in Toluol und einer 2 molaren Na_2CO_3 -Lösung mit ~0.5-2 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator. Dabei liegt die Konzentration der Toluollösung bei 0.5-2 mol/l bzgl. der Borolankomponente^[311]. Das Volumenverhältnis der organischen zur wässrigen Phase beträgt ca. 3 : 2^[311], wobei ein Überschuss an Base gewährleistet sein muss. Tetrabutylammoniumchlorid und Triethylbenzylammoniumchlorid beschleunigen als PTKs die Umsetzung^[67]. Es kann auch durch die Wahl eines polareren Lösungsmittels ein ähnlicher Effekt beobachtet werden, da sich die Phasen teilweise mischen (THF/ H_2O oder Dioxan/ H_2O). Voraussetzung ist aber, dass die Edukte bzw. die Intermediate löslich sind und die nötige Reaktionstemperatur nicht durch den Siedepunkt des Lösungsmittels limitiert wird, da die Reaktivität des Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium mit höherer Temperatur steigt. Allerdings hat sich gezeigt, dass bei $T > 90^\circ\text{C}$ die Borolanylverbindung langsam durch ein Proton substituiert (deboroniert) wird. Dieses konnte mittels NMR-Spektroskopie und Maldi-TOF nachgewiesen werden. Borolane werden daher typischerweise mit einem 0.1fachen Überschuss pro zu substituierender Gruppe eingesetzt. Des Weiteren ist auf Sauerstoffausschluss zu achten, da der Katalysator luftempfindlich ist. Ein frisch hergestellter Katalysator kann im Vergleich zu einem käuflichem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ die Reaktionszeit von 3 Tagen auf 12 Stunden verkürzen. Die Umsetzung rein aromatischer Verbindungen verläuft häufig problemlos, schnell, mit hohen Umsätzen und auch zu nahezu quantitativen Ausbeuten.

3.4.3.2 Kupplung von Fluorenen mit elektronenreichen Aromaten

Elektronenreiche Aromaten sind i.a. schwieriger zu koppeln. In einer Modellreaktion mit 4-Brom-N,N-dimethylanilin und 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-n-butylfluoren wurden trotz langer Reaktionszeiten nur unzureichende Ausbeuten erzielt.

Im Falle des Triphenylamins kommt daher die reaktivere Triiodverbindung zum Einsatz. Zudem ist hier die Reaktivität des Katalysators unterhalb von 65°C nicht ausreichend. Bei der Synthese des 4,4',4''-Tris(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-triphenylamin (s. Abb. 3.13) konnte dabei im günstigsten Fall eine Ausbeute von 80% erreicht werden.

In einer Nebenreaktion erhält man in beträchtlicher Menge (bis zu 20%) aufgrund einer Iod-Iod-Kupplung ein N,N,N',N'-Tetra-(fluoren-2-yl-4-phenyl)-benzidin, welches massenspektroskopisch und mit $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen wurde.

Beim Verwenden des Trisphenylbenzolderivats erreicht man zwar etwas höhere Ausbeuten (84%), allerdings kann es ungewöhnlich lange dauern bis eine Reaktion einsetzt. Das Phänomen ist literaturbekannt ^[293]. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein sperrigeres Katalysatorsystem die Anspringszeiten der Reaktion verkürzen kann ^[293].

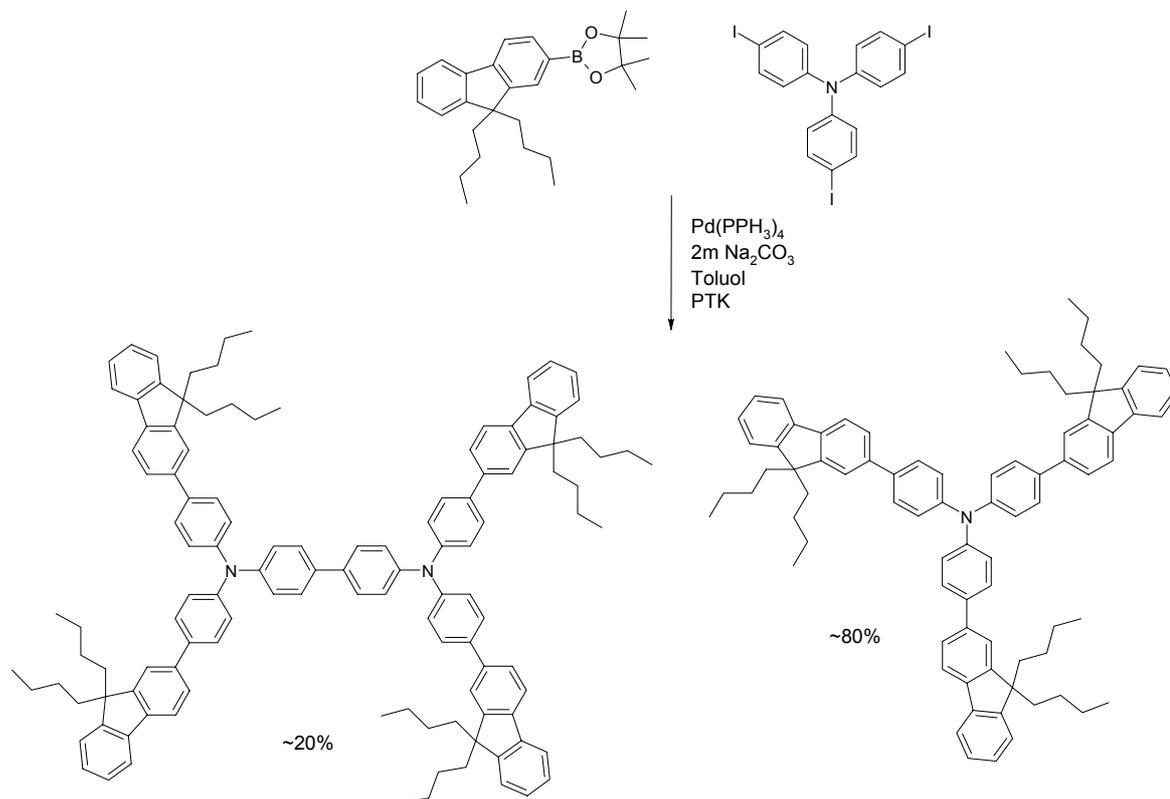


Abb.3.13 Suzuki-Kreuzkupplung zu sternförmigen Verbindungen; hier am Beispiel von Triiodtriphenylamin mit 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-n-butylfluorene zu 4,4',4''Tris(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-triphenylamin; dabei erhält man in signifikanten Mengen das N,N,N',N'-Tetra-(fluoren-2-yl-4-phenyl)-benzidin als Nebenprodukt

3.4.3.3 Kupplung von Carbazolen

Die Kupplung von Borolanylcarbazolen im Vergleich zu den Fluorenen ist weitaus schwieriger und typischerweise mit geringem Umsatz, Nebenreaktionen, sehr geringen Ausbeuten und schwieriger Aufreinigung verbunden. Daher wurde ein reaktiveres Katalysatorsystem gewählt. Wie bereits erwähnt, erhöht ein elektronenreicher und sperrigerer Phosphinligand die Reaktivität des Palladiums. Das Tris(o-tolyl)phosphin ist beispielsweise ein solcher Ligand. Allerdings kann der entsprechende Katalysator nicht mehr einfach wie ein entsprechender Triphenylphosphin- ^[311, 323] (s. Kap. 9) oder Tris(p-tolyl)phosphin-Katalysator ^[324] hergestellt werden. Leichter hingegen ist die Verwendung eines Katalysatorsystems auf der Basis von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $(\text{o-tol})_3\text{P}$, wobei der eigentliche Katalysator in-situ gebildet wird ^[292]. Dieses hat zudem den Vorteil einer leichteren Handhabung, da die Ausgangsverbindungen weder luft- noch lichtempfindlich sind ^[292]. Die hohe Reaktivität verkürzt die Reaktionszeit auf

1-2 Stunden bei milden Bedingungen ($\sim 60^\circ\text{C}$). Die in-situ-Bildung des Katalysators bedingt eine Reduktion des Palladiums, wobei ein Teil der Borolanylverbindung oxidiert wird ^[292]. Bei einer Katalysatorkonzentration von 2mol% ist dies allerdings vernachlässigbar.

3.4.3.4 Nebenreaktionen

Zwar ist die Suzuki-Kupplung eine sehr effektive Kupplungsmethode mit zum Teil quantitativen Umsätzen, dennoch treten je nach System weitere Nebenprodukte auf. Nachfolgend sind die verschiedenen Nebenprodukte aufgeführt oder literaturbekannte Nebenreaktionen zum Vergleich erläutert.

Bereits erwähnt wurden die Iod-Iod-Kupplung beim Triphenylamin, sowie die Deboronierung der Ausgangsverbindung bei höheren Temperaturen.

Häufig kommt es zur Kupplung von 2 Borolanylverbindungen. Die Kupplung von zwei Organoborverbindungen ist literaturbekannt und tritt bevorzugt bei stark basischen Bedingungen auf ^[284]. Ebenso hat das verwendete Katalysatorsystem einen erheblichen Einfluss auf den gebildeten Anteil des Nebenprodukts ^[292]. Demnach erhält man in diesem Fall ein Fluorendimer. Das Dimer ist aufgrund seiner violettblauen Fluoreszenz und Polarität dünnschichtchromatographisch identifizierbar. Der Rf-Wert der Verbindung ist aufgrund der verwendeten, apolaren Lösemittelgemische sehr hoch (0,8-0,9). Die Rf-Werte der Produkte liegen dabei je nach Gemisch und Polarität der sternförmigen Verbindungen zwischen 0,3 und 0,5. Die niedermolekulare Verbindung kann daher leicht abgetrennt werden.

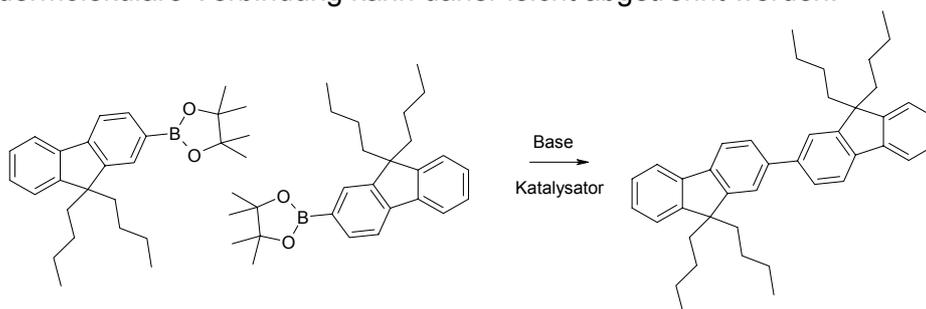
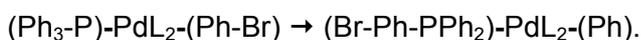


Abb. 3.14 Nebenreaktion zum Fluorendimer via Borolanyl-Borolanylkupplung

Des Weiteren kann auch bei trigonalen Sternen die mono- und disubstituierte Verbindung in zum Teil sehr geringen Mengen gefunden werden. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass das Halogen noch an den Kern gebunden ist. Demnach resultieren diese Verbindungen aus einer nicht vollständigen Umsetzung. Prinzipiell sind diese Nebenprodukte aufgrund ihrer höher liegenden Rf-Werte relativ leicht säulenchromatographisch abzutrennen.

Eine ‚Dehalogenierung‘ - wie in der Literatur beschrieben - wurde bis dato nicht direkt nachgewiesen. Diese Nebenreaktion ist ein wesentliches Problem bei der Synthese von Polymeren wie Polyparaphenylen ^[276, 301]. Eine diskutierte Möglichkeit ist ein Transferprozess zwischen Arylhalogeniden und dem Triphenylphosphinliganden, welches schließlich einen Einbau von phosphinhaltigen Verbindungen in die Polymerkette zur Folge hat ^[301].



GI.3.2

Ein solcher Einbau kann mit sperrigeren Katalysatoren oder frisch hergestellten Katalysatoren vermieden werden. Da die phosphinhaltigen Nebenprodukte im Falle molekular einheitli-

cher Verbindungen säulenchromatographisch abgetrennt werden können, hat dies lediglich eine Ausbeuteerniedrigung zur Folge.

3.4.3.5 Interne Nomenklatur

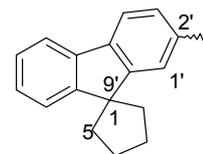
Nachfolgend ist die interne Nomenklatur erläutert.

Alle organischen Gläser besitzen einen symmetrischen Aufbau. Im Falle trigonaler Strukturen handelt es sich um eine c_3v -Symmetrie. Daher wird zur Abkürzung folgende Reihenfolge vorgeschlagen: Bezeichnung der Flügelgruppenanzahl, Flügelgruppenart und Kernstruktur. Dies entspricht einer typischen aromatischen Kernstruktur. Schließlich folgt eine Alkylgruppenbezeichnung, welche aufgrund des Aufbaus ebenfalls stets dieselbe ist.

Die Zahl der Flügelgruppen wird mit T bzw. H (Tris: 3; Hexakis: 6) bezeichnet. Der folgende Buchstabe entspricht der Art der Flügelgruppe (F: Fluorenyl, C: Carbazolyl). Die nachfolgenden entsprechen einer typischen Abkürzung der Kernverbindung wie z.B. PA, PB, TB, B und TP (s. Abb. 3.11). Einen Überblick über die interne Nomenklatur gibt Abb. 3.15 und Tab. 3.3 und zur vollständigen Bezeichnung siehe auch experimentellen Teil (Kap. 9).

Ausnahmen:

Nebenstehendes Fragment kann nach einer IUPAC-Empfehlung ^[325] als spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-yl bezeichnet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Fluorengrundkörper beibehalten und der Alkylrest als Cyclopentylrest (Cp) bezeichnet.



Nur im Falle des Carbazols, bei dem die Verknüfungsposition des Carbazols zum Kern nicht eindeutig ist (Carbazol-2-yl oder Carbazol-3-yl) wird diese zusätzlich im Namen geführt. In Abbildung 3.15 und Tabelle 3.3 sind die Substitutionsmuster der synthetisierten sternförmigen Verbindungen dargestellt.

Tabelle 3.3 Substitutionsmuster synthetisierter sternförmiger Verbindungen

Stern	Subst.	Flügel	Kern	Alkylgruppe
TFB-Bu	3	Fluoren-2-yl	Benzol	Butyl
TFPB-iPr	3	Fluoren-2-yl	Triphenylbenzol	i-Propyl
TFPB-Bu	3	Fluoren-2-yl	Triphenylbenzol	Butyl
TFPB-Cp	3	Fluoren-2-yl	Triphenylbenzol	Cyclo-pentyl
TFPA-Et	3	Fluoren-2-yl	Triphenylamin	Ethyl
TFPA-i-Pr	3	Fluoren-2-yl	Triphenylamin	i-Propyl
TFPA-Bu	3	Fluoren-2-yl	Triphenylamin	Butyl
TFPA-Cp	3	Fluoren-2-yl	Triphenylamin	Cyclo-pentyl
TFPA-Hex	3	Fluoren-2-yl	Triphenylamin	Hexyl
TFTB-Bu	3	Fluoren-2-yl	Tris(thienyl)benzol	Butyl
HFTP-Bu	6	Fluoren-2-yl	Triphenylen	Butyl
TC(2)PA-EtHex	3	Carbazol-2-yl	Triphenylamin	2-Ethylhexyl
TC(3)PA-EtHex	3	Carbazol-3-yl	Triphenylamin	2-Ethylhexyl

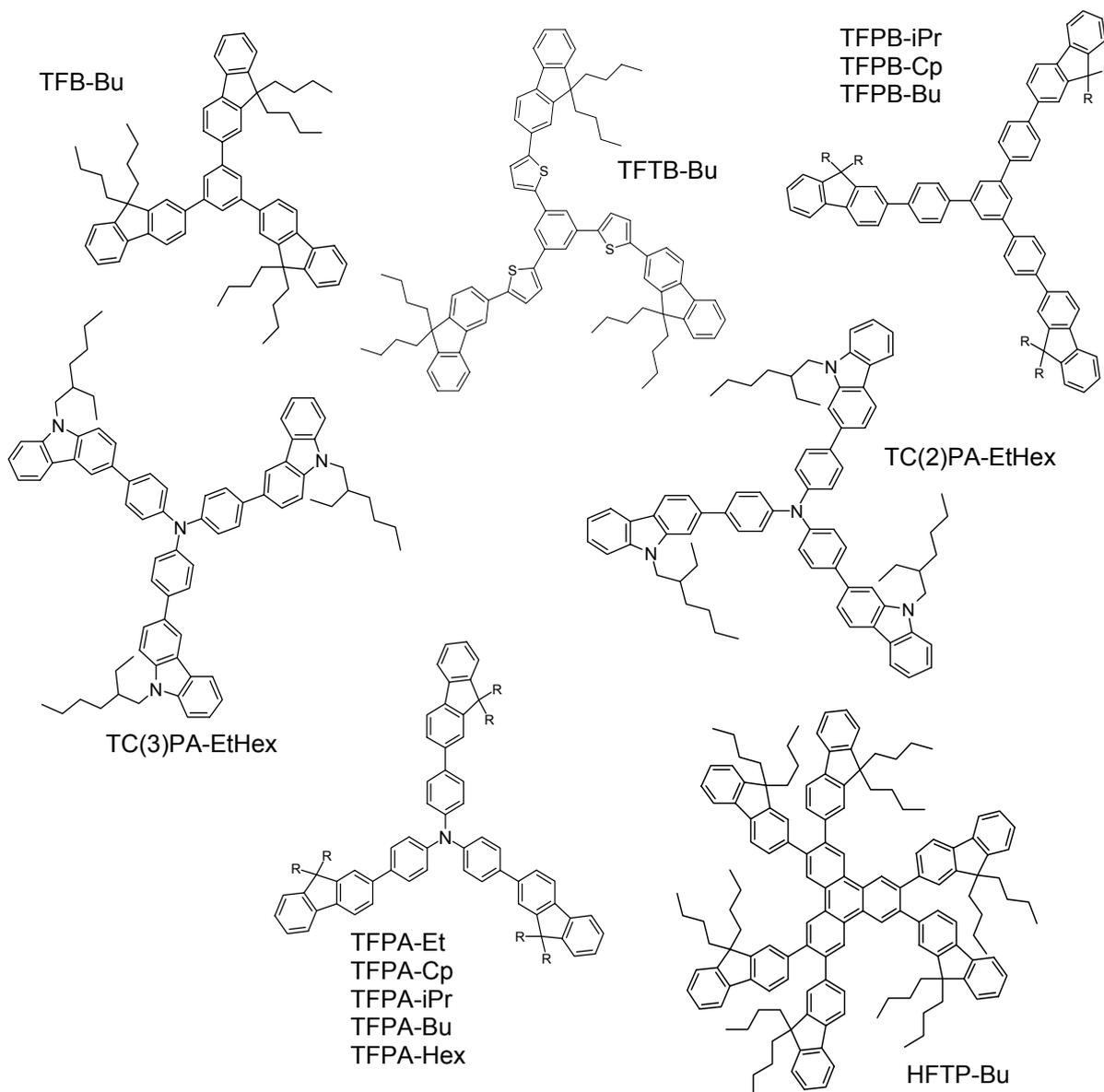


Abb.3.15 Synthetisierte sternförmiger Verbindungen

3.4.3.6 Aufreinigung und Reinheitskontrolle

Prinzipiell wurden die sternförmigen Verbindungen mit den gängigen Methoden der Analytik (NMR-, Massen-, Infrarotspektroskopie) eindeutig charakterisiert. Allerdings lassen diese Methoden i.d.R. eine Aussage über einen Reinheitsgrad von >97% nicht zu. Eine hohe Reinheit (>99%) ist aber für den Einsatz der Verbindungen eine wesentliche Voraussetzung.

GC-Analysen kommen aufgrund des Molekulargewichts nicht in Frage. Analytische HPLC wäre eine sehr effiziente Methode. Die Trennung beruht hier –wie bei typischen chromatographischen Verfahren- in erster Linie auf Polaritätsunterschieden und der sich daraus ergebenden Wechselwirkung zwischen der Verbindung, dem Laufmittel und dem Säulenmaterial. Die Substanzen und deren Nebenprodukte sind allerdings im Normalfall beide apolar, so dass deren Trennung nicht immer zu realisieren ist.

Bei der Ausschlusschromatographie werden die Moleküle in erster Linie nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Je nach Molekülausdehnung verweilen diese für eine bestimmte Zeit in Poren von definierter Größe. Die hier verwendete analytische Oligomeren-GPC (Gelpermeationschromatographie) kann Molekulargewichte zwischen wenigen 100 g/mol bis ca. 15.000 g/mol trennen (Gewichtsangaben beziehen sich auf Eichung mit Oligostyrolen). Die max. Trennleistung besitzt die Anlage zwischen 1000 und 5000 g/mol bei einer Bodenzahl von ca. 30.000 m^{-1} .

Die Detektion erfolgt differentialrefraktometrisch und via UV-Absorption. Die Auflösung des UV-Detektors kann unter günstigen Umständen bei Verbindungen mit vergleichsweise hohen optischen Dichten einen Intensitätsbereich von ca. 1000-10000 abdecken, so dass Verunreinigungen bis zu einer Grenze von 1-0.1‰ noch detektierbar sind.

Aus Abb. 3.16 erkennt man Gauß'sche Verteilungskurven der entsprechenden monodispersen Substanzen. Monodisperse Substanzen können aus der Methode anhand des Verhältnisses von Gewichts- zu Zahlenmittel (M_w/M_n) von 1 bestimmt werden.

Die bestimmten Molekulargewichte (bzgl. Oligostyrolstandards) stimmen recht gut mit den tatsächlichen überein. Dabei ergeben sich folgende Korrelationen bzgl. des Molekulargewichts ($M_{peak,GPC}/M_{g,kalk.}$). Während Molekulargewichte sternförmiger Verbindungen mit den spiroverknüpften Cyclopentylresten mit 0.8-0.9 unter dem erwartenden Molekulargewicht liegen, entsprechen Verbindungen mit kurzen Alkylketten (Ethyl-, Isopropyl-) dem tatsächlichen Molekulargewicht (~ 1). Mit größer werdenden Alkylresten übersteigt das bestimmte Molekulargewicht mit 1,10-1,18 für Butylketten (Ausnahme: TFB-Bu) und 1,24 für Hexylketten die entsprechenden Verhältnisse bei den Oligostyrolen. Die Alkylketten besitzen hier einen maßgeblichen Einfluss auf das hydrodynamische Volumen der Verbindungen haben (s. Tab. 3.4).

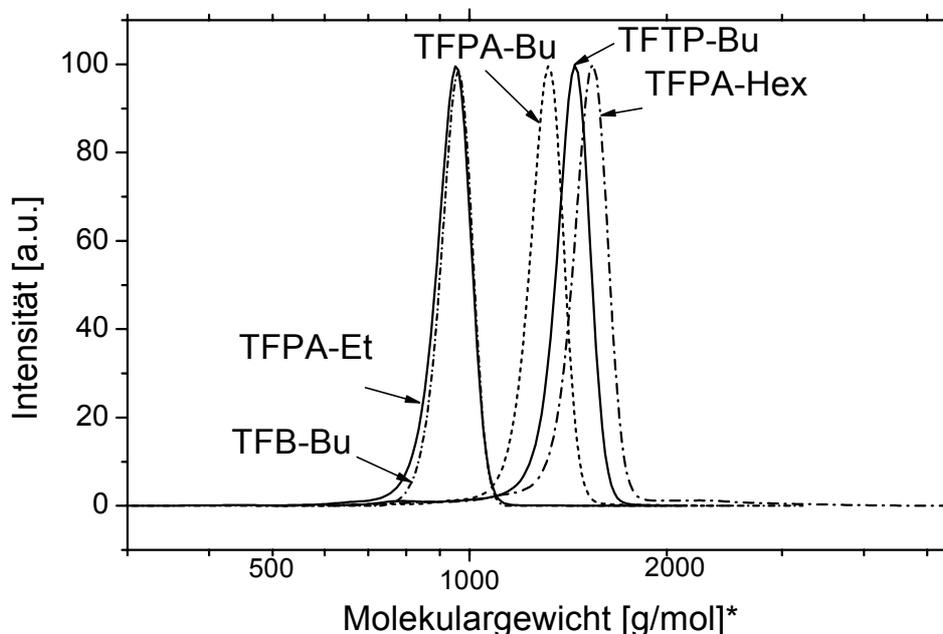


Abb. 3.16 Reinheitsüberprüfung einiger sternförmiger Verbindung via Oligomeren-GPC (*Molekulargewicht bzgl. Oligostyrolstandards)

Tab. 3.4 Kalkulierte und mittels Oligo-GPC bestimmte Molekulargewichte trigonaler sternförmiger Verbindungen auf der Basis von Fluoren

Stern	M (kalk.)	M (peak, GPC)	$M_{\text{peak}}/M_{\text{kalk}}$
TFPA-Cp	900,2	726	0.81
TFPA-i-Pr	990,4	943	0.95
TFPA-Et	906,3	953	1.05
TFPA-Bu	1074,6	1208	1.12
TFPA-Hex	1242,9	1573	1.27
TFB-Bu	907,4	908	1.00
TFPB-Cp	961,3	824	0.86
TFPB-iPr	1051,5	1073	1.02
TFPB-Bu	1135,7	1348	1.19
TFTB-Bu	1153,8	1271	1.10

Die sternförmigen Verbindungen besitzen eine Reinheit von ~97-99% nach Säulen- oder Flashchromatographie. Bei genauerer Betrachtung können Spuren von Nebenprodukten aufgelöst werden (s. Abb. 3.17).

Die hier dargestellten organischen Gläser besitzen ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 g/mol. Solche Verbindungen sind noch im Vakuum verdampfbar. Eine weitergehende Aufreinigung kann daher durch vorsichtige Sublimation erfolgen. Ebenfalls kann unter günstigen Umständen eine weitere Aufreinigung durch leistungsfähiger chromatographische Verfahren, wie beispielsweise die MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography), erreicht werden. In Abb. 3.17 sind weiter aufgereinigte Verbindungen (sublimierte und MPLC-gereinigte) den mittels SC-gereinigten gegenübergestellt.

Im linken Elugramm sind die einzelnen realen Messkurven (Elutionsvolumen gegen Messsignal) gegenübergestellt. Das Verwenden eines internen Standards (IS; hier: o-Dichlorbenzol) soll eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Kurven aufgrund geringfügiger Flussschwankungen gewährleisten. Solche Elugramme sind in ihrer Form spiegelverkehrt zu den entsprechenden berechneten Molekulargewichten bzgl. Oligosyroleichung (s. rechte Darstellung). Die Molekulargewichtsdarstellung (Molekulargewicht gegen normierte Intensität) erleichtert in der Regel die Identifizierung der Produkte.

Bei der Aufreinigung via MPLC erfolgt die Identifizierung der Reinsubstanz dünn-schichtchromatographisch an den einzelnen Fraktionen. Die relevanten Fraktionen ermöglichen die Isolierung eines hochreinen Produkts.

Bei der Aufreinigung via Sublimation muss der Prozess mehrmals unterbrochen werden, um die leichter verdampfenden niedermolekularen Verbindungen abzutrennen. Bei der weiteren Sublimation muss schließlich beachtet werden, dass höhermolekulare Nebenprodukte nicht mit verdampft werden. Dass dennoch eine weitere Aufreinigung möglich ist, ist aus Abb. 3.17 zu entnehmen.

Eine Aufreinigung mittels Sublimation ist zwar möglich, allerdings ist dies ein aufwendiges Verfahren. Die MPLC ist hierfür die beste Methode, um hochaufgereinigte Verbindungen zu erhalten.

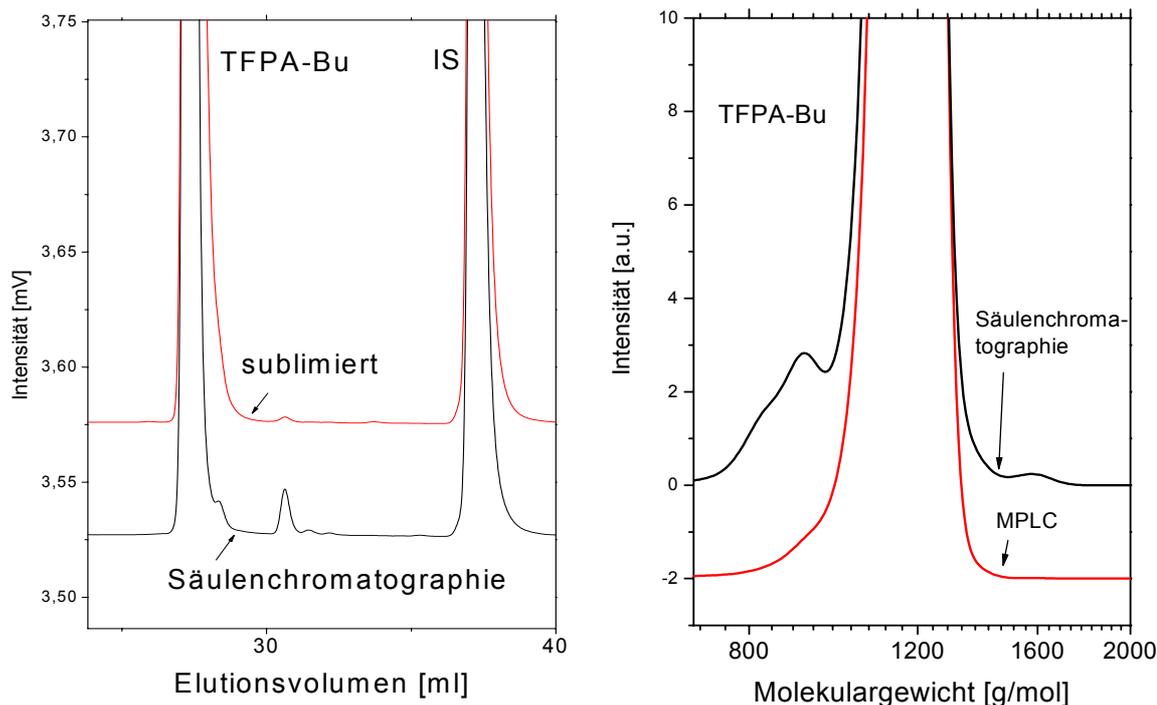


Abb. 3.17 Chromatogramme aus Oligo-GPC TFPA-Bu (unterschiedliche Chargen) von den jeweiligen sublimierten oder MPLC-gereinigten und säulenchromatographischen Verbindungen (IS: interner Standard)

3.5 Thermische und morphologische Eigenschaften sternförmiger Verbindungen

Wie eingangs bereits erwähnt, gibt es bei OGs bzgl. ihres thermischen und morphologischen Verhaltens Ähnlichkeiten zu Polymeren. Häufig werden diese Eigenschaften mit polymertypischen Methoden untersucht. Dazu zählen thermogravimetrische Analyse (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Polarisationsmikroskopie und Röntgenuntersuchungen.

3.5.1 Thermisches Verhalten sternförmiger Verbindungen

3.5.1.1 Theorie zum thermischen Verhalten organischer Gläser nach Naito und Miura ^[79, 88]

Die Frage nach der Lage der Glasübergangstemperatur und nach der Stabilität einer amorphen Phase stellen wesentliche Parameter bei der Charakterisierung von organischen Gläsern dar. Eine Möglichkeit zur Bestimmung und Quantifizierung der entsprechenden Parameter wird von Naito und Miura diskutiert. Zum besseren Verständnis sind daher an dieser Stelle der Ursprung und die wesentlichen Aussagen der Theorie dargestellt.

Ein Glas entspricht einer unterkühlten Schmelze, wobei beim Abkühlen unter die Glasstemperatur der momentane morphologische Zustand eingefroren wird. Der Glasübergang liegt daher zwischen einer ungeordneten flüssigen und einer ungeordneten festen Phase. Die dazugehörige Glasübergangstemperatur ist danach mit der Viskosität des Systems verknüpft. Per Definition entspricht die Glasstemperatur der Temperatur, bei welcher das System beim Abkühlen eine Viskosität von 10^{13} P übersteigt. Während eines Aufheizvorgangs überschreitet man Adam und Gibbs zufolge eine bestimmte Aktivierungsenergie, die eine Bewegung im

System (= Viskositätserniedrigung) zu ermöglichen^[87]. Im polymeren Fall setzt am Glasübergang eine kooperative Bewegung der Kettensegmente Z mit der entsprechenden thermischen Aktivierungsenergie ($k_B T$) ein. Diese Kettensegmentbeweglichkeit erstreckt sich beim Polymer über mehrere Wiederholungseinheiten. Eine derartige Annahme mag aufgrund des niedermolekularen Charakters der organischen Gläser nicht gemacht werden. Nach Naito werden die Kettensegmente Z durch die Zahl der Atome N (außer Wasserstoff) eines Moleküls ersetzt^[79]. Die theoretische Abhandlung ist im weiteren Verlauf sehr ähnlich zu der von Adam und Gibbs. Aus Gründen der Komplexität der statistischen Herleitung werden die einzelnen Schritte hier nicht weiter ausgeführt.

Nach Naito ist das thermische Verhalten eines organischen Glases im Wesentlichen von drei Parametern bestimmt:

- die Lage der Glasübergangstemperatur (T_g [K])
- die (max.) Kristallwachstumsgeschwindigkeit (MKG [m/s])
- die Lage der max. Kristallwachstumsgeschwindigkeit ($T_{k,max}$ [K]).

Dabei gelten die folgenden Zusammenhänge zwischen den einzelnen Temperaturen der Phasenübergänge T_g , T_m und $T_{k,max}$:

$$T_g \sim 2/3 T_m \quad \text{und} \quad T_{k,max} \sim 0.94(\pm 0.04) T_m \quad (\text{alle Temperaturen in K}) \quad \text{GI.3.3}$$

Diese beiden ‚Regeln‘ stellen demnach einen Zusammenhang zwischen den jeweiligen Phasenübergangstemperaturen dar. Daraus lässt sich bereits eine wesentliche Schlussfolgerung ziehen. Mit steigender Glasübergangstemperatur steigt die Lage der max. Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei sonst gleich bleibenden Verhältnissen. Ergo erhöht sich die Differenz zwischen $T_{k,max}$ und T_g . Es gilt zu bedenken, dass die Kristallwachstumsgeschwindigkeit weder bei der T_g noch bei Raumtemperatur den Wert null besitzen muss. Ein Stabilitätskriterium für eine amorphe Phase ist daher eine sehr hohe $T_{k,max}$ mit einer großen Differenz zu T_g und einer sehr geringen Kristallisationstendenz bei Raumtemperatur (= Relaxationszeiten im Festkörper streben gegen unendlich).

Nach Naito kann die Glasübergangstemperatur folgendermaßen berechnet werden:

$$T_g = a - b \sum \Delta S_{tr,m} / N \quad \text{GI.3.4}$$

wobei a und b Konstanten darstellen, $\sum \Delta S_{tr,m}$ die Summe aus der Schmelzentropie sowie weiteren entropischen Beiträge zwischen T_g und T_m (tr: transition, m: melting) und N die Zahl der ‚schweren‘ Atome außer H darstellt.

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass die T_g ausgehend von einem Maximalbetrag a stetig mit dem zweiten Term abnimmt. Eine hohe T_g kann dadurch erhalten werden, wenn der zweite Term gegen null strebt. Die Konstanten a und b sind dabei spezifisch für bestimmte Substanzklassen. Die T_g erhöht sich demnach mit größer werdenden N sowie kleiner werdenden $\sum \Delta S_{tr,m}$. Geringe entropische Beiträge erhält man mit Molekülen mit geringen konformativen Freiheitsgraden. Des Weiteren bedeutet dies, dass die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um eine Bewegung im System zu ermöglichen, hoch sein muss. Solche Mole-

küle sollten daher starre, rotationsgehinderte Strukturen mit symmetrischer und globulärer Anordnung aufweisen. Hoch- T_g -Materialien sind dadurch praktisch nur mit starren Grundstrukturen realisierbar.

Neben den jeweiligen Lagen der entsprechenden Temperaturen, muss auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beachtet werden. Eine geringe Kristallwachstumsgeschwindigkeit, erhöht die Stabilität des metastabilen Glaszustandes.

Nach Naito ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\log(MKG) = c - dN/T_m \sum \Delta H_{tr,m} \quad \text{Gl.3.5}$$

wobei c und d wiederum materialspezifische Konstanten sind und $\sum \Delta H_{tr,m}$ die Summe aus der Schmelzenthalpien und den Enthalpien zwischen $T_{k,max}$ und T_m (tr: transition, m: melting) darstellt.

In ähnlicher Weise wie bei Gl.3.4 dargestellt, erreicht man hier eine Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit allerdings nur, wenn der zweite Term groß ist. Eine Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ergibt sich ebenfalls durch eine große Zahl von Atomen sowie geringer enthalpischer Beiträge. Enthalpische Beiträge beruhen v.a. auf hohen intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Aggregatbildung oder Wasserstoffbrücken. Diese sollten möglichst vermieden werden.

Zum besseren Verständnis führt Naito die Verhältnisse von TPD und AIQ₃ (s. Abb. 3.1) an. TPD besitzt eine Glasübergangstemperatur von 60°C. Die Substanz zeichnet sich durch gute Glas- und Filmbildungseigenschaften aus. Im Gegensatz dazu ist das AIQ₃ (T_g : 175°C) ein vergleichsweise schlechter Glasbildner. Amorphe AIQ₃-Filme können dabei nur aus Ungleichgewichtsprozessen, wie Aufdampfen, erhalten werden. Die max. Kristallwachstumsgeschwindigkeit MKG ist daher bei AIQ₃ etwas größer als bei TPD. Die Differenz zwischen den T_g s und Raumtemperatur beträgt dabei 35°C für TPD und 150°C für AIQ₃. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur ist bei TPD größer als bei AIQ₃. Amorphe TPD-Filme sind daher bei Raumtemperatur nicht stabil und neigen zur Rekristallisation. Die schwer zu erhaltenden AIQ₃-Filme hingegen rekristallisieren nicht.

Das obige Beispiel impliziert allerdings auch eine Diskrepanz. AIQ₃ besitzt aufgrund seiner ausgeprägten globulären Struktur (geringer entropischer Beitrag) eine hohe Glasübergangstemperatur, allerdings ergibt sich daraus auch eine günstigere Packungsmöglichkeit der Moleküle. Daraus wiederum resultiert eine ausgeprägte Tendenz zur Rekristallisation kurz unterhalb des Schmelzpunkts (MKG bei $T_{k,max}$), der das Erreichen eines amorphen Zustands erschwert. Ein Kompromiss zwischen den enthalpischen und entropischen Beiträgen erscheint als logische Konsequenz.

Im Folgenden sind quantitative Zusammenhänge der hier dargestellten sternförmigen Verbindungen in Anlehnung an Naitos Theorie dargestellt.

3.5.1.2 Phasenübergänge der sternförmigen Verbindungen

Einen Überblick über Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte ist in Tab. 3.5 dargestellt.

Bis auf TFPB-Cp, HFTP-Bu und TC(2)PA-EtHex können alle weiteren Verbindungen durch Abkühlen (Abkühlrate: 10K/min) in einem amorphen Zustand überführt werden. Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass die Glasübergangstemperaturen für die Fluorenderivate zwischen 57°C und 153°C liegen.

Tab 3.5 Thermische Eigenschaften der sternförmigen Verbindungen (Strukturen s. Kap.11)

Stern	M [g/mol]	N ¹⁾	T _{dec} [°C] ²⁾	T _g [°C] ³⁾	T _m [°C] ³⁾
TFB-Bu	907,39	69	357	83	191 ^{5a,polymorph}
TFPB-iPr	1051,52	81	343	151	226 ^{5a)}
TFPB-Bu	1135,69	87	402	105	- ⁴⁾
TFPB-Cp	961,31	75	402	-	312
TFPA-Et	906,28	70	407	118	248 ^{5a+5b)}
TFPA-iPr	990,44	76	336	137	270 ^{5a)}
TFPA-Bu	1074,60	82	384	96	- ⁴⁾
TFPA-Cp	900,23	70	417	153	267,274
TFPA-Hex	1242,93	94	392	57	- ⁴⁾
TFTB-Bu	1153,78	84	410	102	- ⁴⁾
HFTP-Bu	1886,85	144	399 ⁶⁾	-	-
TC(2)PA-EtHex	1077,57	82	424	-	223
TC(3)PA-EtHex	1077,57	82	413	68	- ⁴⁾

1) N : Zahl der Atome außer H

2) T_{dec}: Onset des thermischen Zerfalls bei 10K/min unter N₂-Atmosphäre

3) T_g: Wendepunkt (midpoint) des Phasenübergangs. T_m: Maximum des Schmelzpeaks

4) Kein Schmelzpunkt beobachtet

5) a: Smp. beobachtet beim 1.Aufheizen; b: Smp. beobachtet nach 4wöchiger Lagerung bei Raumtemperatur

6) schmilzt unter Zersetzung

Um qualitative Aussagen zwischen Zusammenhängen des T_gs nach Naito's und den hier dargestellten Verbindungen machen zu können, sei nun folgendes abgeschätzt. Nach Naito sinkt die T_g mit einem steigendem entropischen Beiträgen und steigt mit der Größe des Moleküls (s. Gl. 3.4). Dies bezieht sich allerdings auf vergleichbare, starre bzw. aromatische Verbindungen.

In Abb. 3.19 ist eine Korrelation zwischen den T_gs von Molekülen mit gleicher aromatischer Kernstruktur (hier: TFPAs) und deren n-Alkylkettenlänge dargestellt. Der Zusammenhang ist offensichtlich linear. Das n-Octyl-Derivat besitzt eine Glasübergangstemperatur von 23°C und ist in der Tat bei Raumtemperatur zähflüssig (Verb. nicht im exp. Teil aufgeführt). Aus einer linearen Regression erhält man schließlich für ,n-Alkylkettenlänge = 1', was einem methylierten Derivat entspricht, eine Glasübergangstemperatur von 138°C.

Die Glasübergangstemperatur sinkt pro Methylenheit am Fluoren um ~16°C. Die Differenz der Glasübergangstemperaturen vom Ethyl- zum Octylderivat beträgt 95°C. Betrachtet man

den verantwortlichen Term $-b \sum \Delta S_{tr,m} / N$ aus Gleichung 3.4 und bedenkt, dass b für die Klasse eine Konstante darstellt, bedeutet dies, dass die Zunahme von N - hier die Zunahme durch die Summe der Alkylkohlenstoffe - unerheblich ist. Der entropische Beitrag, der aus einer bestimmten n -Alkylkette aufgrund der konformativen Anordnungsmöglichkeiten stammt, ist hier der ausschlaggebende Faktor für die Lage der Glasübergangstemperatur.

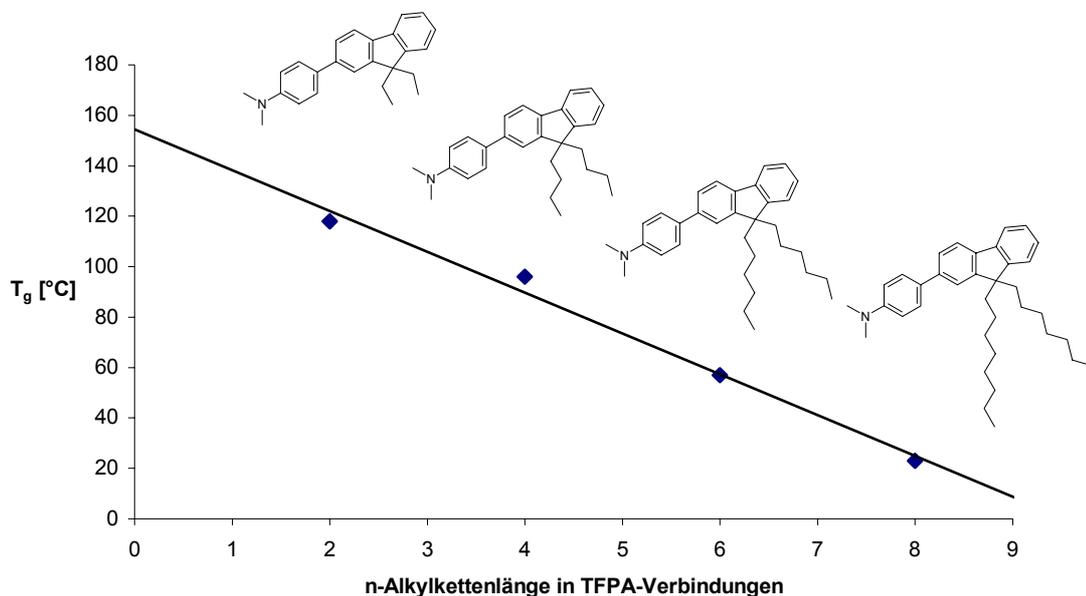


Abb. 3.19 Korrelation von Glasübergangstemperatur und n -Alkylkettenlänge in TFPA's

In Abb. 3.20 erfolgte eine Auftragung von $-1/N$ gegen den T_g , wie von Naito vorgeschlagen. Dabei wurde die Beobachtungen aus Abb. 3.19 berücksichtigt. Wesentlicher Aspekt dabei ist, dass der Beitrag zur Entropie einer Verbindung der aus der Alkylkettensubstitution stammt gleich gehalten wurde. Des Weiteren unterscheiden sich die dargestellten Verbindungen weder in den Flügelkomponenten (hier das Fluoren) sowie in ihrer trigonalen Anordnung. Lediglich die Kernkomponenten variieren entsprechend ihrer Größe in der Reihe Benzol, Triphenylamin, Triphenylbenzol, Tris(thienyl)benzol, welches dann den Parameter N beeinflusst.

Lineare Regression zeigt, dass die einzelnen Punkte vergleichsweise gut auf einer Geraden liegen. Daraus kann geschlossen werden, dass die oben gemachte Annahme, nämlich gleich bleibende Alkylsubstitution, Flügelgruppe und trigonale Struktur zutreffend ist. Unter Beachtung von Gl.3.4 und dem verantwortlichen Term für die Steigung, nämlich $-b \sum \Delta S_{tr,m}$, kann auch geschlossen werden, dass entropischen Beiträge der Kernkomponenten müssen vergleichbar sein müssen.

Die abgebildeten Verbindungen können demnach derselben Familie zugeordnet werden. Lediglich das Triphenylaminderivat fällt, aufgrund seiner größeren Flexibilität (N -Inversion) des Triphenylaminkerns, etwas von der Regressionsgeraden ab.

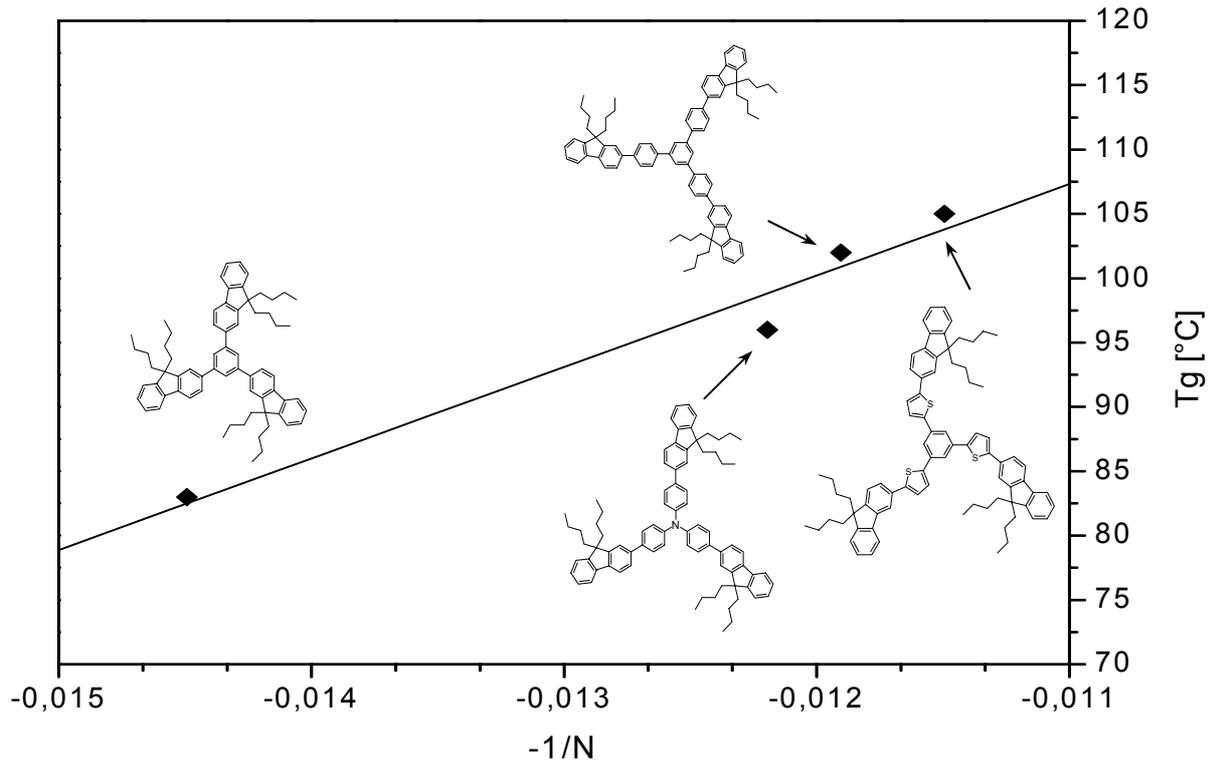


Abb.3.20 Korrelation von ‚Molekülgröße‘ und T_g bei gleich bleibender Alkylsubstitution (Butyl)

Zur weiteren Bestätigung wurde dieselbe Auftragung mit Glasübergangstemperaturen aus der Literatur, sowie dem extrapolierten Wert von dem methylierten Triphenylaminderivat ($T_{g,kalk}$: 138°C) durchgeführt. Angaben von Shirota et. al. zufolge ergibt sich für ein TFB-Me und ein TFPB-Me ein T_g von 133°C und 149°C ^[326].

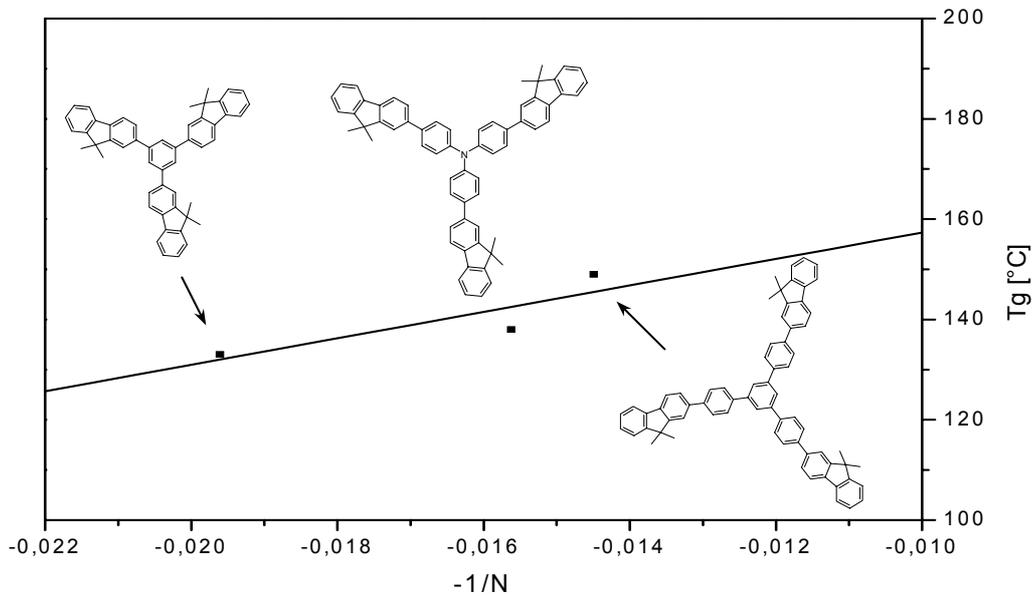


Abb.3.21 Korrelation von ‚Molekülgröße‘ und T_g bei gleich bleibender Alkylsubstitution (Methyl)

Auch hier kommen die dieselben sternförmigen Verbindungen allerdings mit anderer Alkylsubstitution (Hier: Methylgruppe) in praktisch derselben Form auf der Regressionsgeraden zu liegen wie die zugehörigen Derivate in Abb. 3.20.

Wesentlicher Aspekt bei beiden Regressionsgeraden ist, dass die Steigungen deutlich verschieden sind, aber praktisch dieselbe Ordinate (185°C für Abb. 3.20 und 184°C für Abb. 3.21) besitzen. Letzteres entspricht demnach nach Gl. 3.4 dem Wert a , also der maximalen Glasübergangstemperatur in dieser Klasse von Verbindungen. Der Vergleich mit Extrapolationen von Naito zeigt, dass dies ein plausibler Wert für organische Gläser ist ^[79]. Die Steigung $-b \sum \Delta S_{ir,m}$ ist für die Auftragung in Abb. 3.21 um ca. einen Faktor 3 kleiner als in Abb. 3.20. Dies entspricht demnach dem Ergebnis, wie in Abb. 3.19 festgestellt, dass kürzere n-Alkylketten einen geringeren entropischen Beitrag zu den Entropieübergängen bzgl. des gesamten Moleküls leisten.

Neben den linearen Alkylgruppen wurden bei der Synthese einiger Gläser auch starre oder verzweigte Alkylgruppen verwendet. Die zusätzliche Versteifung wie durch einen spiroverknüpften Fünfring oder eine starre und sperrige Isopropylgruppe führen zu kristallinen Verbindungen. Zumeist können solche sternförmigen Verbindungen dennoch bei moderaten Abkühlraten glasartig eingefroren werden. Die starren Alkylgruppen führen zu einer Erniedrigung der konformativen Anordnungsmöglichkeiten und daher zu einer starken Erhöhung der T_g s auf über 150°C . Diese Glasübergangstemperaturen sind demnach vergleichbar oder höher als sie bei methylierten sternförmigen Gläsern realisierbar wären (vgl. Abb. 3.19).

Einige der sternförmigen Verbindungen konnten je nach ihrer thermischen Vorgeschichte kristallin erhalten werden. Ein häufig beobachtetes Phänomen ist ein polymorphes Schmelzverhalten beim 1. Aufheizen und glasartiges Erstarren beim Abkühlen. In Abbildung 3.22 ist der Schmelzpunkt gegen die Glastemperatur solcher Verbindungen aufgetragen.

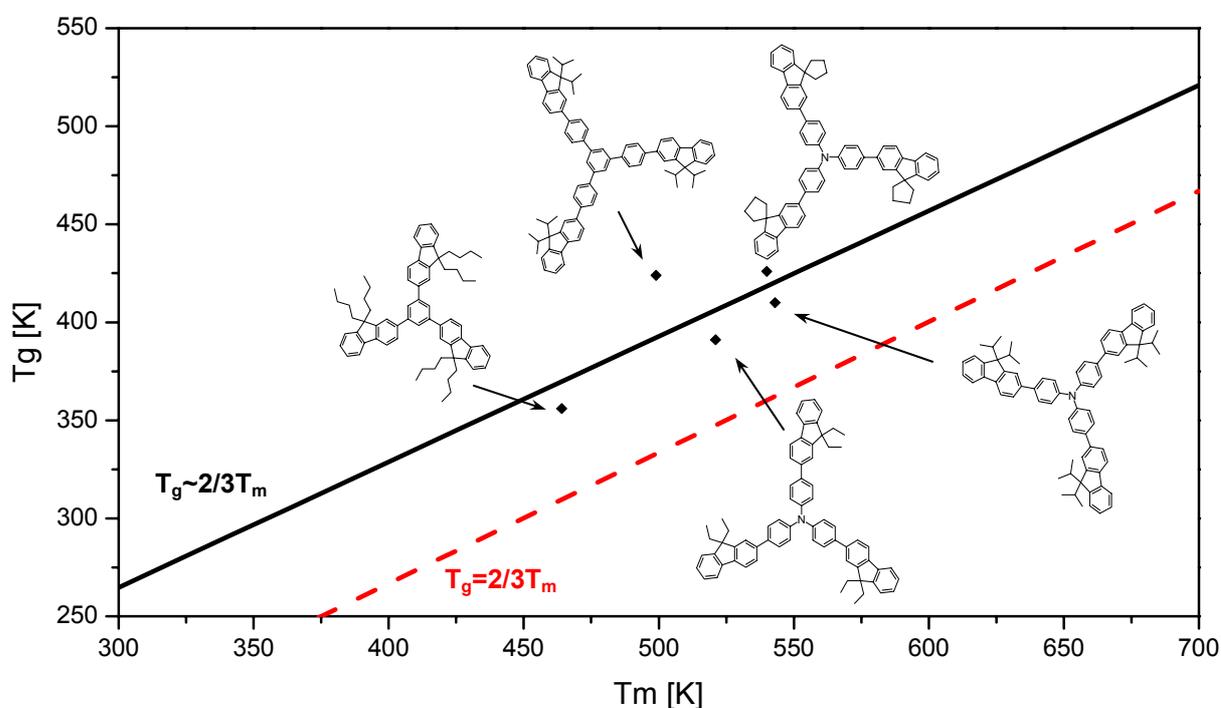


Abb. 3.22 Glasübergangstemperatur gegen die Schmelztemperatur von sternförmigen Verbindungen; die Steigung (0.64) entspricht näherungsweise den Faktor 2/3

Lineare Regression durch die einzelnen Punkte ergibt eine Gerade mit einer Steigung von 0.64. Dieses Ergebnis wiederum stimmt näherungsweise mit der $T_g \sim 2/3T_m$ -Regel überein, welche - nach Naito - auch für organische Gläser gültig sein soll ^[79]. Zu beachten gilt allerdings, dass dabei die Regressionsgerade einen Ordinatenschnittpunkt bei ~ 73 K besitzt. Die Trendlinie für die Gleichung $T_g = 2/3T_m$ ist in der Graphik rot eingezeichnet. Die Schwankung um die Trendlinie ist verhältnismäßig groß, wobei die Standardabweichung ca. 60°C beträgt (s. Abb. 3.22). Dies mag u.a. an einem polymorphen Schmelzverhalten, welches typisch für OGs ist liegen. Nach Beckerbauer sei das Verhältnis von $T_g/T_m \sim 0,75$ für organische Gläser ^[321]. Bei Regression durch den Nullpunkt erhält man für Abb. 3.22 ein Verhältnis von $T_g/T_m = 0,78 \pm 0,03$.

Neben der Höhe der Glasübergangstemperatur ist die Stabilität des amorphen Zustandes ein wesentlicher Parameter.

Dies kann in einfacher Weise durch mehrwöchige Lagerung und erneutem Vermessen der Phasenübergänge bestimmt werden. In Abb. 3.23 sind die 1. und 2. Aufheizkurven sowie die 1. Aufheizkurve nach 4-wöchiger Lagerung von TFPA-Et dargestellt.

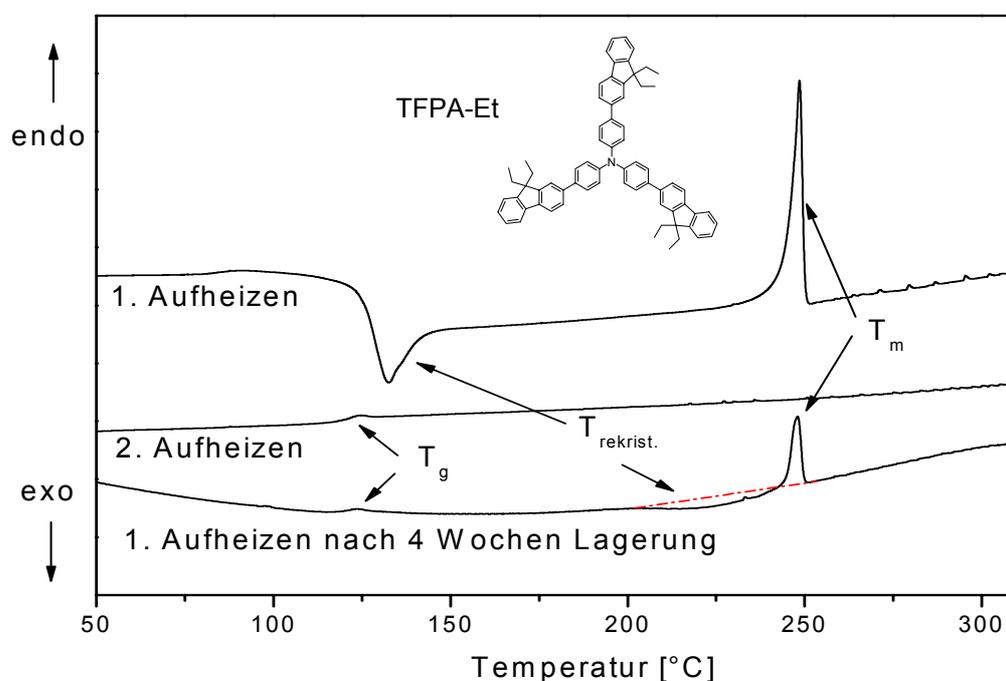


Abb. 3.23 DSC-Scans von TFPA-Et (Heizrate : 10K/min)

Während beim 1. Aufheizen neben einer Rekristallisation ein Schmelzpeak bei 248°C auftritt, erstarrt die Substanz beim Abkühlen glasartig. Beim erneuten Aufheizen tritt ein Glasübergang bei 118°C auf. Eine Rekristallisation oder Schmelzen ist nicht erkennbar. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Substanz vollkommen amorph eingefroren wurde. Das erneute Aufheizen nach vierwöchiger Lagerung zeigt wiederum einen Glasübergang bei 118°C sowie eine breite Rekristallisation bei $\sim 225^\circ\text{C}$ gefolgt vom Aufschmelzen der Substanz. Die jeweiligen Rekristallisationsenthalpien und Schmelzenthalpien sind vom Betrag her identisch. Demnach lag die Verbindung bei Raumtemperatur im amorphen Zustand vor. Die Verbindung ist somit in diesem Zustand lagerstabil.

Ein derartiges thermisches Verhalten konnte bei anderen sternförmigen Verbindungen mit längeren linearen Alkylketten, wie dem TFPA-Bu und dem TFPB-Bu, nicht beobachtet werden. Die beiden Verbindungen besitzen weder einen detektierbaren Schmelzpunkt noch zeigen sie eine Rekristallisation. Um den erwarteten Schmelzbereich abzuschätzen sind die kalkulierten Schmelzpunkte in Tab.3.6 dargestellt.

Tab.3.6 Abgeschätzte Schmelzpunkte für TFPA-Bu und TFPB-Bu

Stern	$T_g = 2/3T_m$	$T_g = 0.78T_m$	$T_g = 0.64T_m + 73$
TFPA-Bu	281°C	200°C	190°C
TFPB-Bu	294°C	211°C	204°C

Dabei dürften die Schmelzpunkte nach $T_g=2/3T_m$ womöglich überschätzt sein (vergleiche hierzu Tab. 3.5). Wie in Abb. 3.24 dargestellt ist in dem Bereich zwischen 200 bis 300°C kein Phasenübergang detektierbar.

Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur im Glaszustand lagerstabil. Selbst nach vierjähriger Lagerung kann ausschließlich nur ein Glasübergang beobachtet werden. Eine (Re-)Kristallisation ist in diesen Verbindungen stark gehemmt.

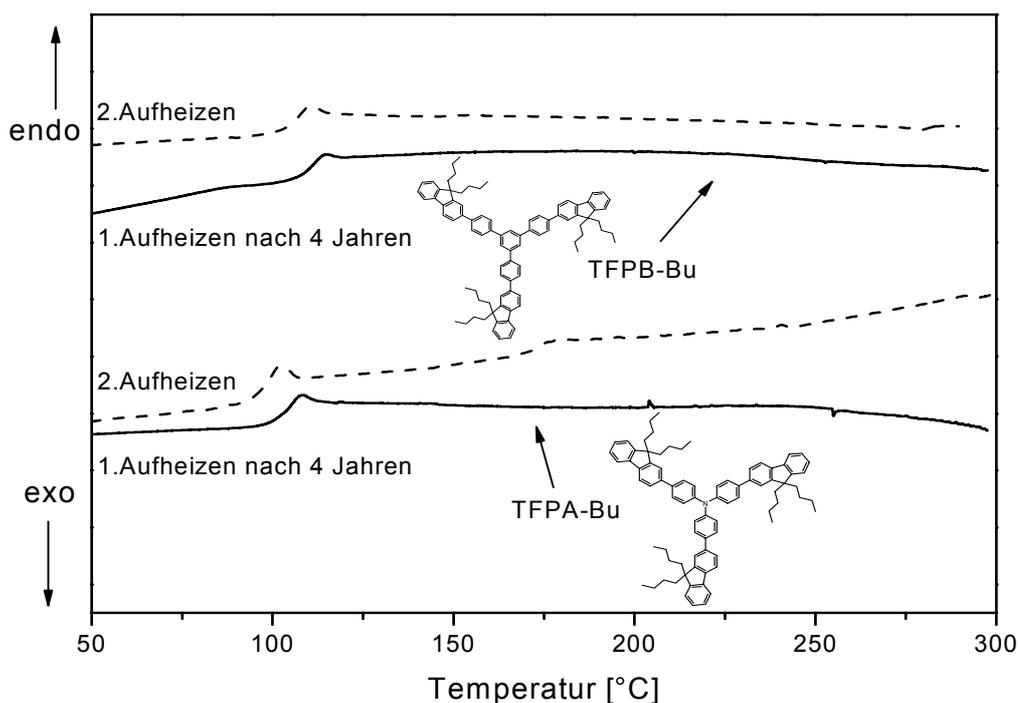


Abb. 3.24 DSC-Scans von TFPA-Bu und TFPB-Bu (Heizrate : 10K/min)

3.5.1.3 Thermische Stabilität

Starre, aromatisch verknüpfte Verbindungen zeichnen sich häufig durch hohe thermische Stabilität aus.

Der thermische Zerfall einer Verbindung ergibt sich bei einer TGA-Untersuchung anhand des eintretenden Gewichtsverlustes bei einer entsprechenden Temperatur. Der Onset des Zerfalls sternförmiger Verbindungen tritt typischerweise bei ca. 400°C. Ausnahmen stellen das TFB-Bu (ca. 360°C) und die isopropylsubstituierten Verbindungen (~340°C) bei einer typischen TGA-Bestimmung unter Stickstoff dar (s. Tab. 3.5 in Kap. 3.5.1.2).

Solche Werte sind allerdings grundsätzlich und speziell im Falle von Fluorenderivaten mit einer gewissen Vorsicht zu bewerten. Aufgrund der üblichen Heizrate von 10 K/min bei einer TGA-Bestimmung werden solche gemessene Zerfallstemperaturen im Allgemeinen überschätzt. Analoge TGA-Bestimmungen von Fluorenderivaten an Luft anstelle von Schutzgas ergeben vergleichbare Werte. Dass dabei bereits Änderungen an der Molekülstruktur auftreten, die wesentlich das Festkörperverhalten von solchen Verbindungen bestimmen, wird in Kap. 3.6.4 diskutiert.

3.5.2 Mikroskopische Untersuchung von sternförmigen Verbindungen

Neben den DSC-Messungen wurden die Verbindungen auch polarisationsmikroskopisch untersucht. Erwartungsgemäß zeigen die Verbindungen keine Doppelbrechung und daher isotropes Verhalten. Typisch für OGs kann dabei eine starke Erniedrigung der Viskosität beim Überschreiten des T_g s beobachtet werden.

Je nach deren thermischen Vorgeschichten kann während des 1. Aufheizens gegebenenfalls ein Aufschmelzen von mikrokristallinen Strukturen beobachtet werden. Die sternförmigen Verbindungen erstarren allerdings glasartig auch bei moderaten Abkühlraten von 10 K/min (s. Abb. 3.25).

Substanztröpfchen
von TC(3)PA-EtHex

Die Doppelbrechung
am Rand rührt von der
Oberflächenspannung
des Tröpfchens her.

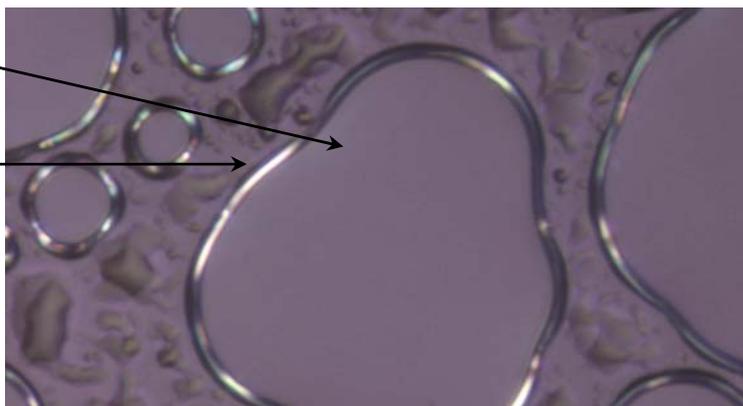


Abb.3.25 Polarisationsmikroskopische Aufnahme von TC(3)PA-EtHex (ohne Deckplättchen) bei Raumtemperatur nach dem 1. Abkühlen zwischen gekreuzten Polarisatoren (ohne λ -Blättchen); Heiz- und Abkühlrate: 10 K/min; unter N_2 ; die amorphe Substanz ist nur bei sehr starker Belichtung zu erkennen.

Wie es für organische Gläser typisch ist, erniedrigt sich die Viskosität beim Erwärmen schlagartig, wenn die Glasübergangstemperatur überschritten wird. Dabei kann häufig eine Tröpfchenbildung –abhängig von der Substratoberfläche– beobachtet werden. Dieses Dewetting-Phänomen ist eine Möglichkeit der eingangs erwähnten Ursachen für die Degradation von OLEDs ^[188].

3.5.3 Röntgenuntersuchung an glasbildenden Verbindungen

Der morphologische Zustand einer Substanz kann auch röntgenographisch untersucht werden. Röntgenuntersuchungen geben Auskunft über eine Ordnung in einem System. In Kristallen mit einer weitreichenden Fernordnung ergibt sich durch Beugung der Röntgenstrahl-

lung an Netzebenen ein bestimmtes Interferenzmuster. In einer Guinieranordnung sind diese Reflexions- bzw. Interferenzmuster anhand scharfe Signale ersichtlich ^[327].

Amorphe Systeme besitzen lediglich eine Nahordnung. Beugung der Röntgenstrahlung erfolgt an unterschiedlichen Streupunkten, woraus zumeist ein breiter und diffuser Halo resultiert ^[328]. Solche Streupunkte sind nicht vollkommen regellos verteilt. Gewisse Abstände können mit einer bestimmten Häufigkeit auftreten, wie z.B. der Durchmesser eines Moleküls bzw. der mittlere Abstand zu seinem nächsten Nachbarn. Ebenso können intermolekulare Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülteilen, welche zu einer Nahordnung führen werden, eine Rolle spielen ^[328].

Bei der Auswahl der Röntgenmethode wurde hier die Moleküldimension beachtet. Um diese abzuschätzen wurde eine Force-Field-Kalkulation an einem sternförmigen Molekül durchgeführt. In Abbildung 3.26 ist ein energieminiertes TFPA-Bu-Molekül dargestellt.

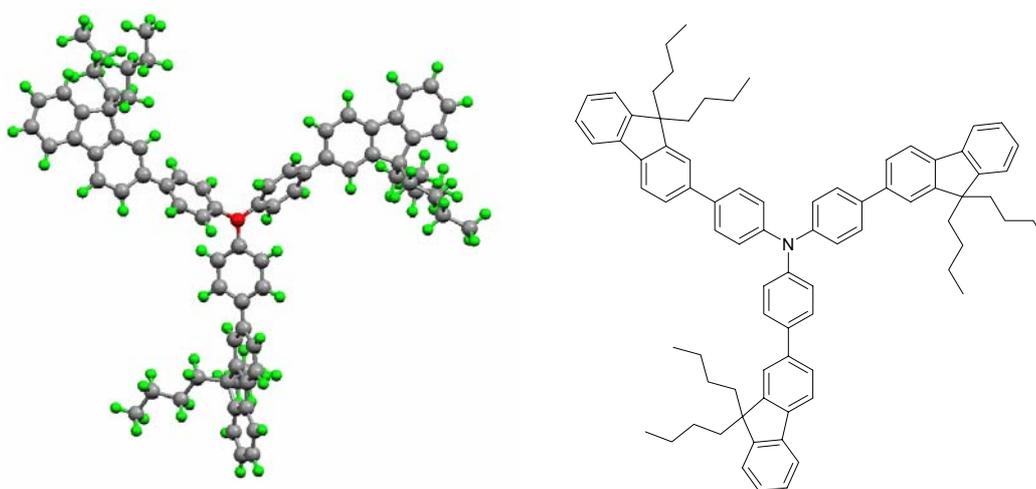


Abb. 3.26 Energieminimierte Struktur von TFPA-Bu (Force-Field-Kalkulation; Gasphase)

Der Radius ergibt sich aus dem Abstand einer Fluoreneflügelgruppe bis zum zentralen Stickstoff und berechnet sich zu 13.5 Å. Dies entspricht nach der Braggschen Reflexionsbedingung ^[327]

$$\lambda_{\text{Cu}} = 2d_{\text{hkl}}\sin\theta$$

Gl.3.6

unter Verwendung einer $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (1.54 Å) einen Winkel von 3,3°. Als Röntgenmethode wurde sich hier für eine Guinieranordnung mit einem Winkelmessbereich von ~0,5-15° entschieden, welche den Längenskalenbereich von ~3 bis ~88 Å abdeckt. Diese Anordnung ist für solche niedermolekularen amorphen Systeme, aber auch zur Bestimmung von flüssigkristallinen Systemen geeignet.

Zur Probenpräparation wird dabei die Substanz in ein Glasröhrchen gefüllt, vorsichtig gesintert und verschlossen. Gegebenfalls wird ein weiteres Mal über den Schmelzpunkt oder den kalkulierten Schmelzpunkt erhitzt und abgeschreckt. Dies dient zum einen dazu einen vollständig amorphen Zustand, abhängig von der thermischen Vorgeschichte der Verbindungen, zu erhalten. Des Weiteren soll eine mögliche Ordnung aufgrund einer Scherorientierung während des Befüllens ausgeschlossen werden ^[329]. Anschließend wurden alle Proben bei

Raumtemperatur vermessen. Solche Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 3.27 und Abbildung 3.28 dargestellt.

In Abbildung 3.27 sind die Diffraktogramme unterschiedlich thermisch behandelter Proben dargestellt. Im Falle des TFPA-Et ist ersichtlich, dass durch einen einzelnen Sinterprozess noch kein vollständiger amorpher Zustand erreicht wird. Die scharfen Peaks einer solchen teilkristallinen Probe sind allerdings nur schwer zu indizieren. Eine auf 260°C erhitzte und abgeschreckte Probe ist dennoch vollständig amorph. Im Vergleich dazu sind die Diffraktogramme von TFPA-Hex praktisch identisch. Kristallines Verhalten kann nicht beobachtet werden. Eine Scherorientierung durch das Befüllen ist ebenso nicht vorhanden.

Dies bestätigt das thermische Verhalten aus den DSC-Messungen von den entsprechenden sternförmigen Verbindungen. So kann vergleichsweise leicht ein amorpher Zustand bei TFPA-Hex erhalten werden, während das TFPA-Et erst durch Abkühlen aus der isotropen Phase einen vergleichsweise stabilen amorphen Zustand einnimmt.

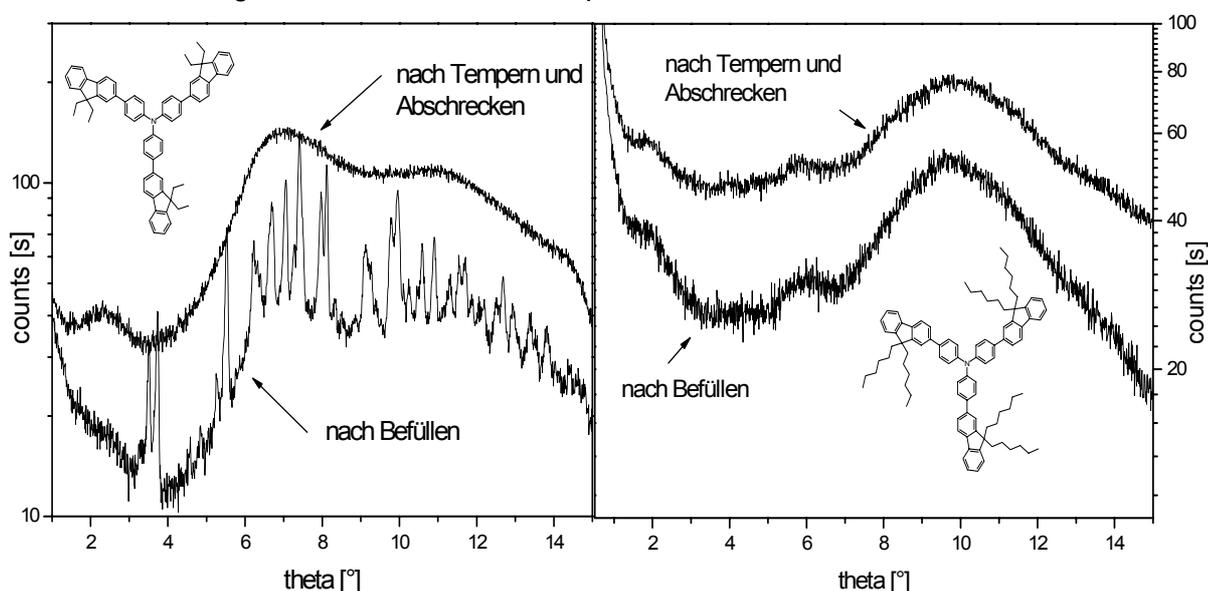


Abb.3.27 Röntgendiffraktogramme von TFPA-Et (links) und TFPA-Hex (rechts); alle Aufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur, TFPA-ET wurde bei 260°C und TFPA-Hex bei 220°C getempert

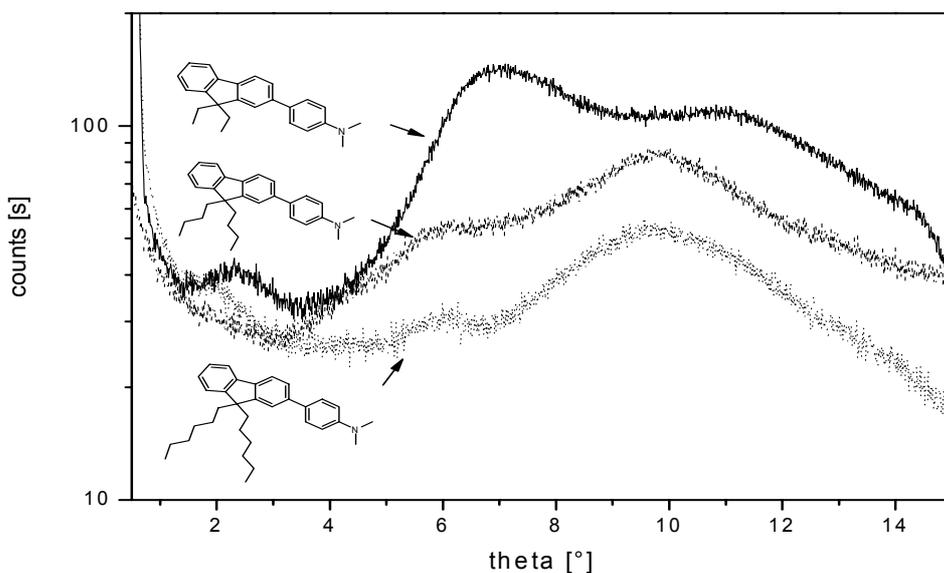


Abb.3.28 Röntgendiffraktogramme von amorphen TFPA's bei Raumtemperatur

In den Diffraktogrammen sind allerdings mehrere Halos erkennbar. Um diese zuzuordnen, sind in Abbildung 3.28 TFPAs mit unterschiedlichen Alkylgruppen (Ethyl, Butyl, Hexyl) im amorphen Zustand bei Raumtemperatur gegenübergestellt.

Die Zuordnung der Halos zu bestimmten Molekülgruppen oder Abständen ist nicht trivial. Zum besseren Verständnis sei zunächst ein Beispiel aus der Literatur herangezogen. Zwar sei erwähnt, dass es sich hier um Aufnahmen in einer smektischen Phase handelt, aber die Darstellung zeigt die entsprechenden mehr oder minder statistischen Streuungen einzelner Gruppen oder Molekülteile.

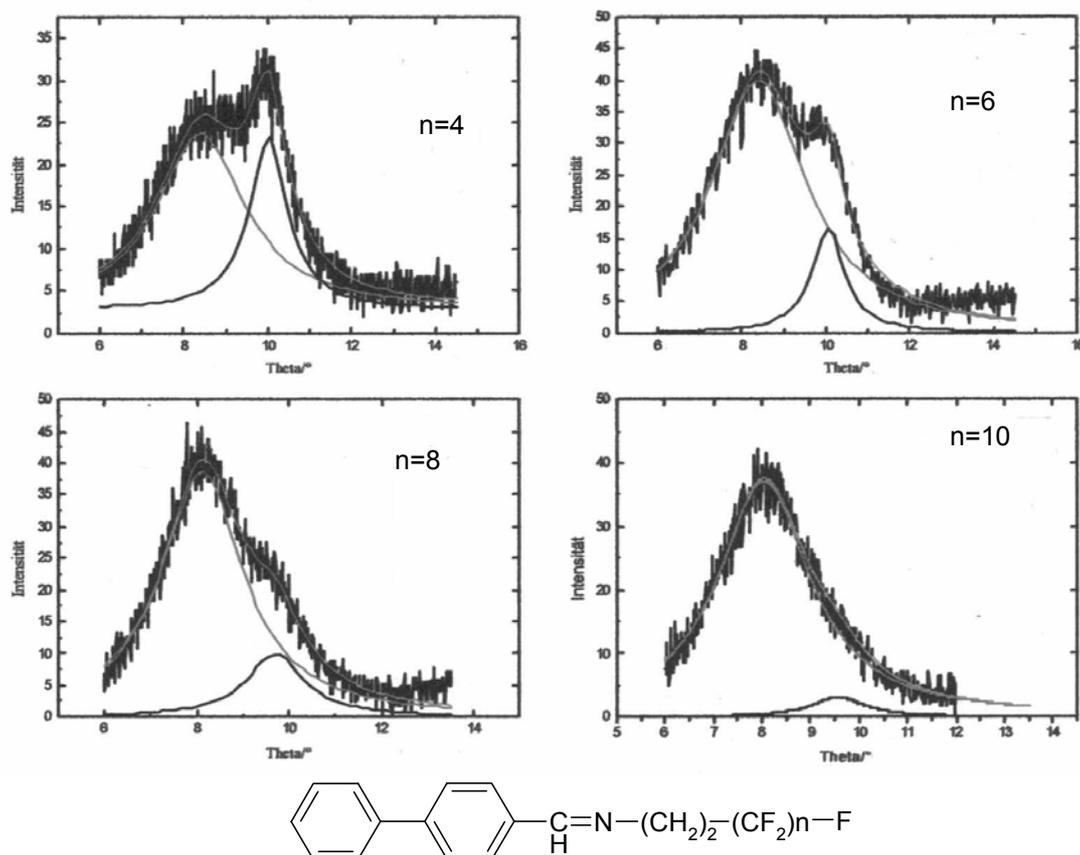


Abb.3.29 Weitwinkelstreuungen an einer homologen Reihe von 4-Phenylbenzyliden-N-(1H,1H,2H,2H-perfluoralkyl)-imine und den entsprechenden gefitteten Lorentzkurven^[330]

Dabei ergeben sich zwei Maxima bei $\sim 8.3^\circ$ und $\sim 10^\circ$, die für alle Homologe nahezu dieselbe Lage besitzen. Das Maximum bei 10° entspricht $\sim 4.5 \text{ \AA}$ und ist einem mittleren lateralen Abstand der Molekülrümpfe zuzuordnen. Das kann dabei auf die Biphenyleinheit zurückgeführt werden. Das zweite Maximum bei 8° ist dabei auf die Perfluoralkylkette zurückzuführen. Dabei ergibt sich aufgrund der statistischen Schwankungen der ungeordneten Ketten ein mittlerer intermolekularer Abstand von $5,5 \text{ \AA}$. Klar zu erkennen ist, dass sich mit zunehmender Kettenlänge zwar nicht die Lage des Maximums ändert, aber dessen integrale Intensität. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Streukurven zueinander führt dazu, dass bei $n=10$ im Diffraktogramm die Biphenyleinheit praktisch nicht mehr ersichtlich ist^[330].

Für den Fall der TFPAs (s. Abb.3.28) sind mindestens drei Maxima bei $\sim 10^\circ$, $\sim 7^\circ$ und $\sim 2^\circ$ auszumachen, deren Streukurven auf entsprechende Alkyl- und Arylgruppen zurückzuführen

sind ^[330, 331]. Die Diffraktogramme sind dabei sehr ähnlich. Man kann also vermuten, dass bei allen Verbindungen dieselbe Ursache für die Streuung zugrunde liegt.

Das Maximum beim höchsten Winkel verschiebt von TFPA-Et zu TFPA-Hex in der Lage von $9,7^\circ$ (TFPA-Bu, TFPA-Hex) zu $11,1^\circ$. Dabei errechnet sich ein Braggscher Abstand von $4,0$ - $4,6$ Å. Hierbei mag es sich um den intermolekularen Abstand der Alkylketten handeln ^[329].

Dies mag auch als ein intermolekularer Abstand zwischen Arylgruppen in vergleichsweise hoch geordneten Systemen aufgefasst werden ^[330]. Allerdings ist klar aus den Diffraktogrammen ersichtlich, dass die Intensität der Streukurve bei 10° mit zunehmender Alkylkettenlänge im Verhältnis zur anderen Streukurve bei 7° steigt. Eine Überlagerung von verschiedenen Maxima kann allerdings nicht ausgeschlossen werden (s. auch Abb. 3.28).

Von den verbleibenden Maxima kann das erstere zwischen $6,0^\circ$ und $6,9^\circ$ ausgemacht werden. Dies entspricht einer Länge von $7,4$ - $6,4$ Å, welche von TFPA-Hex nach TFPA-Et abnimmt. Die anderen Maxima können im Falle des TFPA-Hex bei $1,9^\circ$ und beim TFPA-Et bei $2,3^\circ$ ausgemacht werden, welches sich zu einer Länge von $22,6$ Å bzw. $19,0$ Å errechnet. Diese Maxima beim kleinsten Winkel sind dabei recht wenig ausgeprägt und im Falle des TFPA-Bu nur schlecht auszumachen.

Die Länge der hier verwendeten Alkylketten (Ethyl, Butyl, Hexyl) ergibt sich unter der Annahme von $\sim 1,5$ Å für eine C-C-Einfachbindung ^[332] zu ~ 3 Å, ~ 6 Å und ~ 9 Å. Daneben ist bei den Maxima kein relativer Intensitätsunterschied mit einer zunehmenden Alkylkettenlänge auszumachen. Diese Abstände, der oben errechneten Maxima, mögen daher nicht direkt mit den Alkylketten verbunden werden.

Es mag sich also hier, um mittlere Molekülschwerpunktsabstände der Moleküle zueinander bzw. anders formuliert den Durchmesser der Moleküle handeln. Das Vorhandensein mehrerer Maxima impliziert, dass es sich nicht um ein kugelförmiges Molekül. Demnach besitzen die Moleküle eine gewisse Formanisometrie. Dabei könnte man hier von einer scheibchenförmigen oder ellipsoiden Struktur ausgehen.

Auf der Basis der Kalkulation, wie in Abb.3.26 dargestellt, wurden nun weitere Force-Field-Kalkulationen an zwei TFPA-Bu-Molekülen durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass selbst bei einer energetisch günstigen Anordnung (gauche-Stellung) zweier Moleküle, diese sich nicht näher als 5 Å (bzgl. des N-N-Abstandes) kommen können (s. Abb. 3.30). Der intermolekulare N,N-Abstand kann dabei als die Scheibchendicke eines Moleküls aufgefasst werden. Auch, wie erwähnt, ergibt sich der Radius des Moleküls zu $13,5$ Å und der Durchmesser daher zu 27 Å. In diesem Fall mag es sich um ein scheibchenförmiges Molekül mit einer mittleren Scheibchendicke von $7,4$ Å und einem mittleren Scheibchendurchmesser von $22,6$ Å handeln. Die vorgeschlagene Modellvorstellung (s. Abb. 3.30) beruht darauf, dass in einem solchen amorphen System keine optimale gauche-Stellung der Moleküle zueinander auftritt. Die Dicke wird daher größer. Im Gegenzug dazu mögen die Moleküle teilweise intercalieren, so dass der Scheibchendurchmesser geringer als der berechnete Durchmesser ist.

Das Verhältnis von Scheibchendurchmesser zu Scheibchendicke beträgt dabei 3:1. Eine gewisse Orientierung oder Ordnung ist allerdings weder auszuschließen noch zu beweisen. Die oben dargestellte Anordnungsmöglichkeit erstreckt sich im Mittel über wenige Moleküle (aus den Halbwertsbreiten der Halos des Scheibchendurchmesser abgeschätzt: 3-5 Moleküle). Eine makroskopische Anisotropie in einem nichtkristallinen System konnte bislang nicht beobachtet werden.

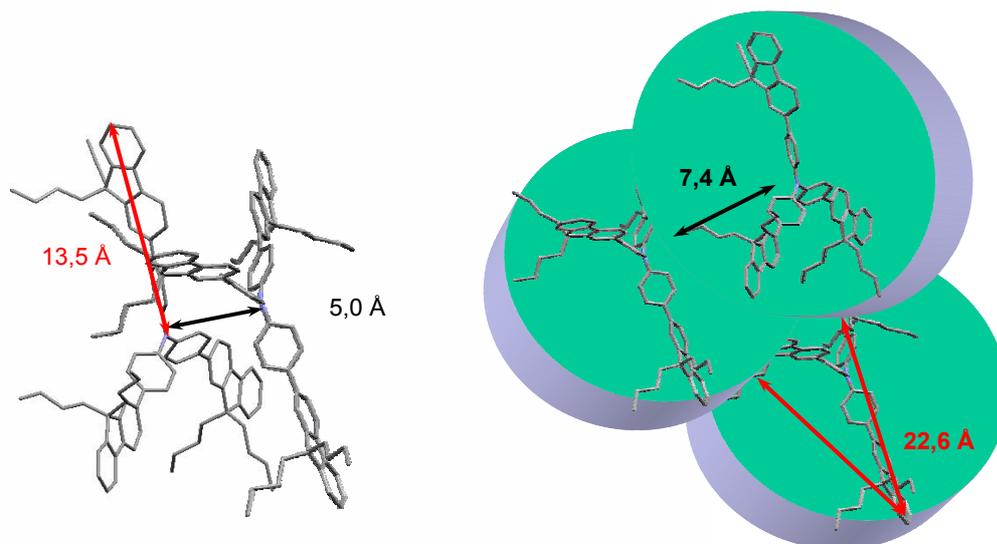


Abb. 3.30 Nicht maßstabsgetreue Modellvorstellung zur Nahordnung von TFPA-Bu; links: aus Force-Field-Kalkulation berechneter Radius (13,5 Å) und minimaler N,N-Abstand (5 Å) zweier Moleküle bei einer optimalen Anordnung (gauche-Stellung); rechts: ungeordnete Molekülscheibchen der N,N-Abstand vergrößert sich und der ‚Durchmesser‘ verringert sich. Die Breite des Scheibchens wird größer wie in einer optimalen Anordnung berechnet.

3.6 Optische Eigenschaften

Des Weiteren wurden die sternförmigen Verbindungen mittels optischer Spektroskopie untersucht. So gibt die Absorptionsspektroskopie einen Einblick in die elektronische Struktur der Verbindungen. Die Absorptionskante ist dabei ein wesentlicher Parameter. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Tangente durch den Wendepunkt des rotverschobenen Maximums mit der Grundlinie. Der energetische Wert entspricht dabei der Bandlücke $E_{g,opt}$. Sie kann in erster Näherung zur Bestimmung des LUMO-Niveaus herangezogen werden. Aus den Photolumineszenzspektren kann die Emissionsfarbe von den Verbindungen bestimmt werden. Der Mechanismus der Photolumineszenz sei dabei derselbe wie in der Elektrolumineszenz ^[134]. Die Emissionsfarbe sollte demnach trotz unterschiedlicher Anregungsarten dieselbe sein.

3.6.1 Einleitendes zur optischen Spektroskopie

An dieser Stelle sind nun zunächst einige Schreibweisen und Prinzipien der optischen Spektroskopie erläutert. Dabei können unterschiedliche Formulierungen dasselbe Phänomen umschreiben. Zu bedenken gilt, dass es sich hier um komplex konjugierte Verbindungen handelt. Dabei sind unter Umständen, multielektronische Effekte zu erwarten. Die Zuordnung einer Absorptionsbande zu einem bestimmten Zustand bzw. Übergang ist daher nicht trivial. Üblicherweise werden die einzelnen Vorgänge in der optischen Spektroskopie mit dem Jablonski-Termschema veranschaulicht (s. Abb. 3.31). In der optischen Spektroskopie erfolgt hierbei i.a. eine Anregung aus dem elektronischen Grundzustand (S_0 ; S: Singulett- und T: Triplettzustand) zunächst in einem höheren elektronischen Zustand (S_1 , S_2 ,...) nach dem Frank-Condon-Prinzip ^[333].

In der Absorptionsspektroskopie detektiert man hierbei die Übergänge von S_0 in eines der vibronischen Niveaus der entsprechenden S_1 oder S_2 -Zustände (Bsp.: $S_0 \rightarrow S_1$). Typischerweise sind dabei die einzelnen Übergänge in den Absorptionsspektren aus Lösungen oder Filmen strukturlos. Die einzelnen vibronischen Zustände sind häufig nur in Gasphasenspektren oder bei sehr tiefen Temperaturen zu erkennen ^[334].

Prinzipiell können die Übergänge, wie im Jablonski-Termschema dargestellt, auch aus dem MO-Schema entnommen werden (s. Abb. 3.31). Hierbei erfolgt das Anheben eines Elektrons aus einem bindenden oder nichtbindenden Molekülorbital in ein antibindendes Orbital. Der Vergleich der beiden Modelle in Abb. 3.31 bedeutet in der optischen Spektroskopie, dass hier ein $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang dem $n-\pi^*$ -Übergang und der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang dem $\pi-\pi^*$ -Übergang entspricht.

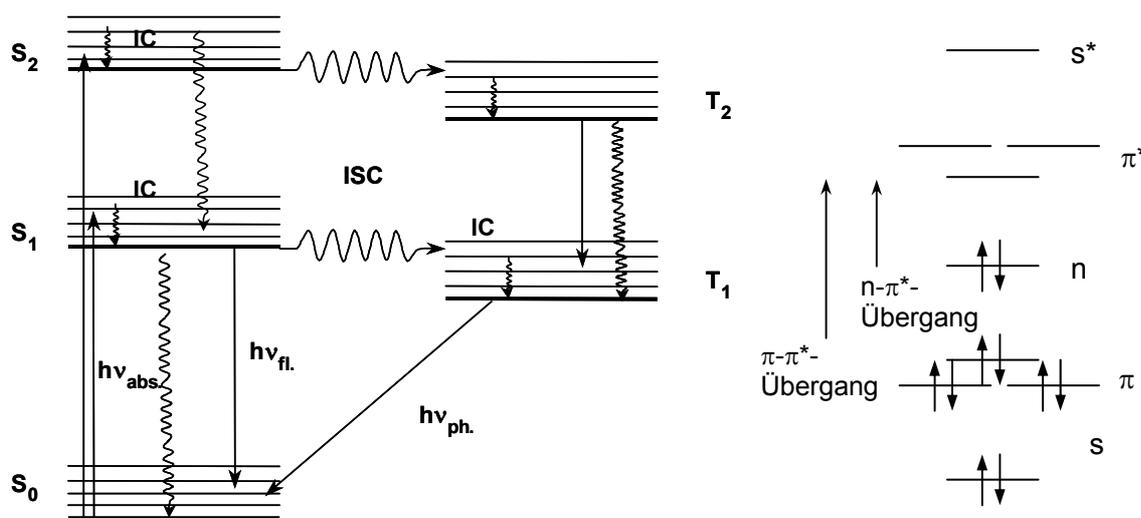


Abb.3.31 Jablonski-Termschema (links); einfaches Schema für Anregungsmöglichkeiten in die antibindenden Molekülorbitale (nach ^[135, 334])

In einfachen Verbindungen bedürfen die $n-\pi^*$ -Übergänge die geringste Anregungsenergie. Allerdings sind die nichtbindenden Elektronen, wie der Name sagt, vergleichsweise gering am konjugierten System beteiligt. Deren Intensität der Absorption ist daher zumeist gering ^[333]. Allerdings sind die beiden Schreibweisen zumeist wenig anschaulich und nur schwer mit der Molekülstruktur zu korrelieren. Selbst bei vergleichsweise einfachen konjugierten organischen Verbindungen sind die Absorptionsspektren zuweilen komplex ^[333]. Die Beschreibung von komplex konjugierten Systemen kann dabei nicht trivial sein, da eine mögliche Verdrillung zwischen den Aromaten und auch die Verknüpfung der Aromaten (ortho, meta, para) zueinander eine Rolle spielen. Dies führt entweder zu geringeren Überlappungsintegralen oder Konjugationsbrüchen ^[135].

Dies sei nachfolgend an Beispielen aus unserer Arbeitsgruppe erläutert, welches im weiteren Verlauf noch ausführlich diskutiert wird (s. Kap.4 und Kap.5). Im Falle des Terfluorens sind die Verhältnisse vergleichsweise einfach. Homolog aufgebaute Fluorene, wie auch das Polyfluoren, besitzen ein Absorptionsmaximum. Sie sind im weitesten Sinne als Polyparaphenylene aufzufassen. Tatsächlich besitzt ein ebenfalls 2,7-verknüpftes Tercarbazol trotz zusätzlicher elektronenschiebender Stickstoffatome ein nahezu identisches Absorptionsmaximum. Die Verbindung ist dabei analog paraphenyleneartig konjugiert. Der Carbazolstickstoff selbst hat offensichtlich kaum Einfluss auf die Konjugation bzw. die Lage des $\pi-\pi^*$ -Übergangs. Im Falle des 3,6-verknüpften Carbazols sind die Verhältnisse grundlegend anders. Hierbei be-

steht die wesentliche Konjugation nur aus einer benzidinartigen Struktur. Die beiden äußersten Phenylringe sind dabei wohl nicht signifikant involviert. Das Absorptionsspektrum ist daher aufgrund der verschiedenen Beiträge vergleichsweise kompliziert.

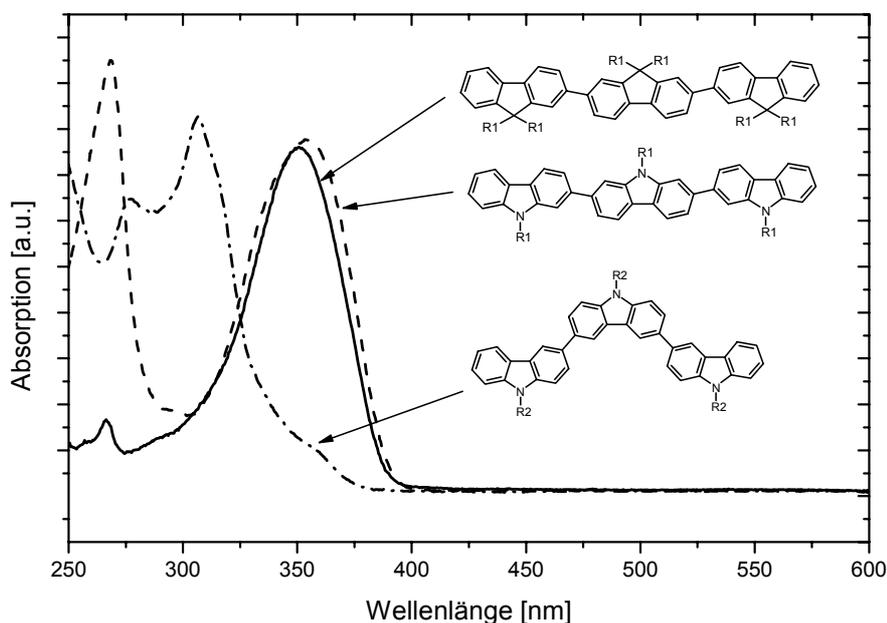


Abb. 3.32 Absorptionsspektren von 9-alkylierten 2,2':7',2''Terfluoren, 2,2':7',2''Tercarbazol und 3,3':6',3''Tercarbazol; R1 = Isobutyl und R2 = 2-Ethylhexyl (Spektren aufgenommen in THF; nach ^[307])

Neben den elektronischen Eigenschaften, die aus den Absorptionsspektren abgeleitet werden können, erhält man weitere Angaben zum elektronischen Verhalten aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass 3,6-verknüpfte Tercarbazole und 3,6-verknüpfte Polycarbazole im Vergleich gewisse Übereinstimmungen in einigen Oxidationsstufen besitzen. Dies wurde dabei auf bestimmte unabhängige Konjugationseinheiten zurückgeführt ^[335]. Die wesentlichen Faktoren sind hierbei die Verdrillung der Aromaten sowie eine meta-Verknüpfung. Neben der Absorptionsspektroskopie kommt auch die Photolumineszenzspektroskopie zum Einsatz, die ebenfalls Aufschluss über die elektronische Struktur von Verbindungen geben kann. Starre konjugierte Materialien zeigen häufig eine Lumineszenz nach Anregung mit Licht. Typischerweise wird in solchen Molekülen die Energie eines absorbierten Photons sehr schnell über das konjugierte System verteilt. Nach Relaxation in den vibronischen Grundzustand wird die verbleibende Energie unmittelbar darauf in Form eines Lichtquants abgegeben (s. Abb. 3.31) ^[333]. Typischerweise sind die $\pi-\pi^*$ -Übergänge im Vergleich zu einem $n-\pi^*$ -Übergang kurzlebig. Erstere zeigen daher Fluoreszenz, während letztere zu ISC-Prozessen (inter system crossing) neigen und häufig Phosphoreszenz aufweisen ^[333]. Bei den hier verwendeten Fluorenochromophoren ist die erwartete Emission ($\pi^*-\pi$) einer Fluoreszenz zuzuschreiben. Beim Vergleich des 2,7-verknüpften Tercarbazols mit dem Terfluoren (s. Abb. 3.32) mag man nach dem oben Gesagten annehmen, dass die Emission auf einem vergleichbaren $\pi-\pi^*$ -Übergang zurückzuführen ist.

3.6.2 Absorptionsspektroskopie

Konjugierte organische Moleküle besitzen eine hohe optische Dichte ^[34]. Um Absorptionsspektren im Bereich einer optischen Dichte von eins aufzunehmen wurden $\sim 2-5 \times 10^{-6}$ molare

Lösungen hergestellt. Typischerweise werden in solchen aromatischen Verbindungen strukturelose Übergänge bei Raumtemperatur in Lösung und Film detektiert. In Abb. 3.33 sind die Spektren aus Lösung für die jeweiligen unterschiedlichen Kernstrukturen dargestellt. Die wesentlichen Absorptionsmaxima sind in Tab. 3.7 aufgeführt.

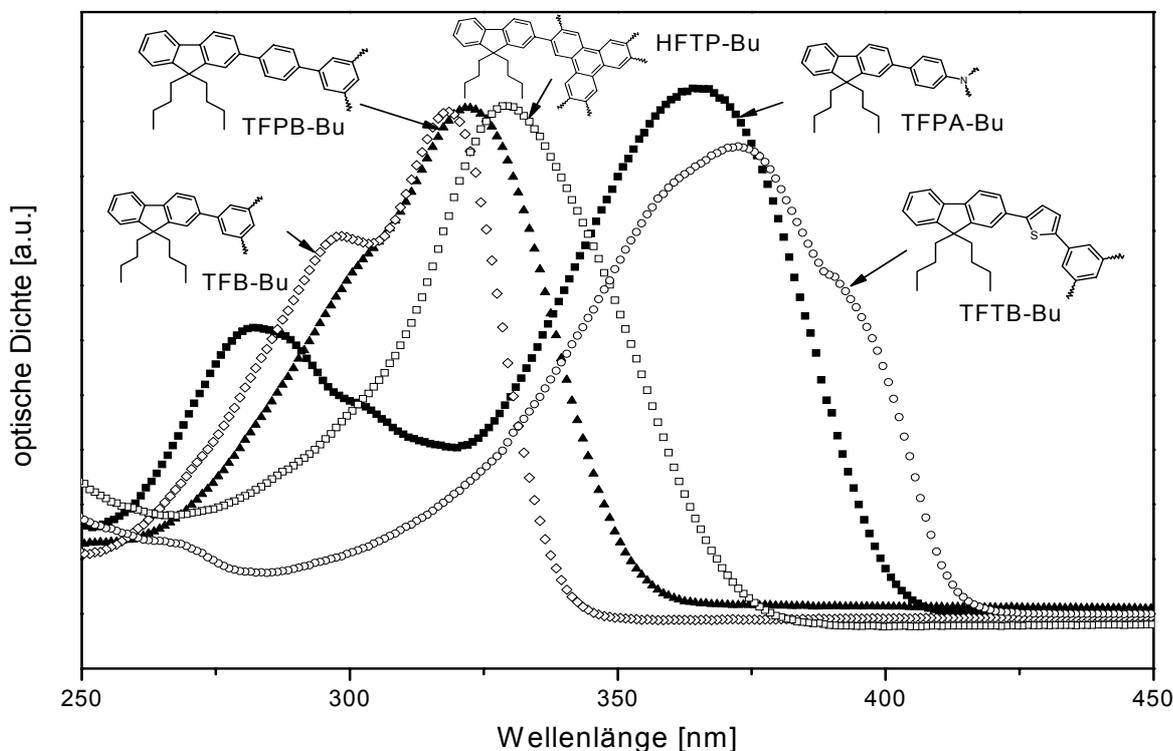


Abb.3.33 Absorptionsspektren sternförmiger Moleküle in Lösung (aufgenommen in THF); das Spektrum des TFPB-Bu wurde aus Cyclohexan aufgenommen

Tab.3.7 Absorptionsmaxima von sternförmigen Verbindungen

Stern	Absorptionsmaximum		Absorptionskante	
	Lösung [nm]	Film [nm] ³⁾	Lösung [nm]	Film [nm] ³⁾
TFB-Bu ¹⁾	318	318	338	343
TFPB-iPr ²⁾	322	322	352	364
TFPB-Bu ²⁾	322	327	352	366
TFPB-Cp ¹⁾	324	-	355	-
TFPA-Et ¹⁾	365	367	401	412
TFPA-iPr ²⁾	368	366	401	412
TFPA-Bu ¹⁾	365	367	401	412
TFPA-Cp ²⁾	368	367	400	411
TFPA-Hex ¹⁾	365	367	401	411
TFTB-Bu ¹⁾	372	366	412	422
HFTP-Bu ¹⁾	324	-	371	-
TC(2)PA-EtHex ²⁾	360	-	398	-
TC(3)PA-EtHex ²⁾	344	348	385	398

1) 10⁻⁶ molare Lösung in THF

2) 10⁻⁶ molare Lösung in Cyclohexan

3) Filmdicke ca. 50 nm

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, hat die Alkylsubstitution keinen Einfluss auf die elektronische Struktur. Die Spektren mit unterschiedlicher Alkylsubstitution, aber bei gleicher Konjugation sind erwartungsgemäß identisch ^[135].

Die Absorptionsspektren zeigen bei genauer Betrachtung mehrere spezifische Maxima. Davon ist jeweils das intensivste Maximum zumeist auch das langwelligste Maximum ($S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang). Dieses kann zumeist einem $\pi-\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um die Absorption einer ‚konjugierten Fluorengruppe‘.

Inwiefern nun die Struktur der Absorption zustande kommt und inwiefern mit der Kernverbindung Einfluss auf die Konjugation in den sternförmigen Verbindungen genommen werden kann, wurde mit vier Modellverbindungen (nicht im exp. Teil aufgeführt) überprüft.

Hierbei handelt es sich um 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren, 9,9-Dibutyl-2-(4-biphenyl)fluoren, 9,9,9',9'-Tetraoctyl-[2,2']bisfluoren und 9,9,9',9'',9'',9''-Hexaoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren (Strukturen s. Abb. 3.34). Dabei wurde die entsprechende stöchiometrische Menge eines Monoboranylfluorens mit Brombenzol, 4-Brombiphenyl, 2-Bromfluoren oder 2,7-Dibromfluoren zu den Zielverbindungen umgesetzt. Die Kreuzkupplung der Verbindungen erfolgte analog wie in 3.4.3.1 beschrieben. Während das 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren bei Raumtemperatur flüssig ist, können die anderen Modellverbindungen in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Von diesen neigt das Terfluoren zur Glasbildung.

Die Absorptionsspektren der Modellverbindungen sind in Abb. 3.34 aufgeführt.

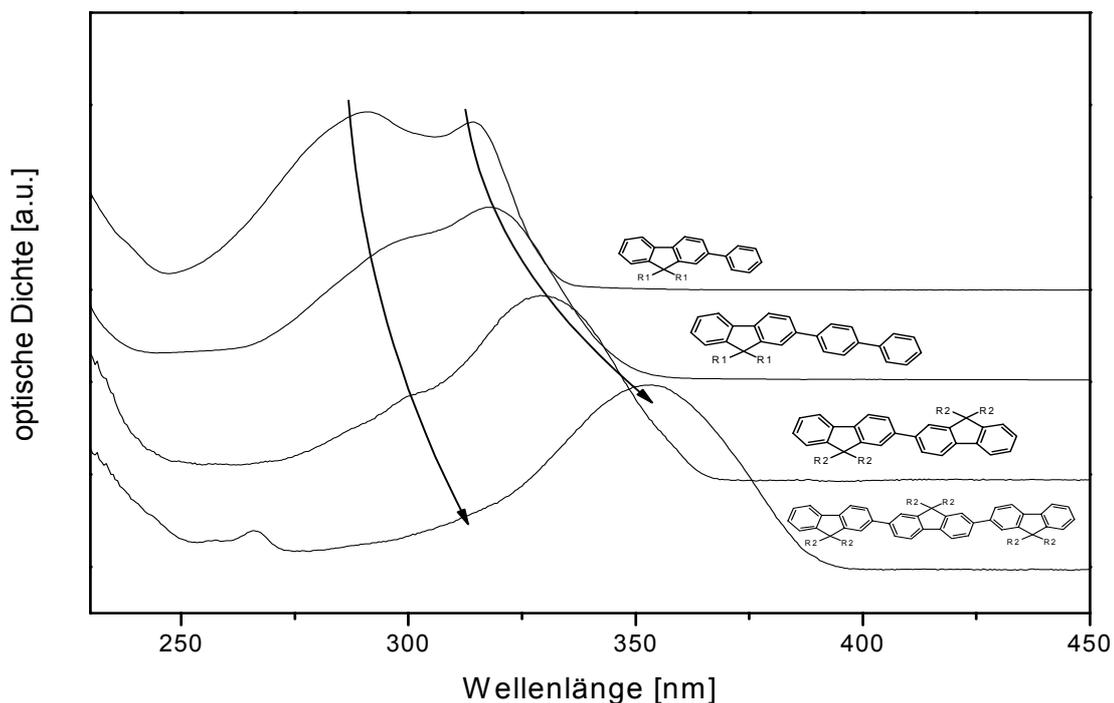


Abb.3.34 Absorptionsspektren von Modellverbindungen in Lösung (Aufnahmen von Tetraoctyl[2,2']bisfluoren und Hexaoctyl[2,2';7',2'']terfluoren in THF; Aufnahmen von 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren und 9,9-Dibutyl-2-(4-biphenyl)fluoren in Cyclohexan); R1=Butyl; R2=Octyl

Diese besitzen ausnahmslos zwei nahe beieinander liegende Absorptionsmaxima ($S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$). Der Molekülstruktur entsprechend handelt es sich hier um zwei $\pi-\pi^*$ -Übergänge. Dabei verliert der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang zunehmend an Intensität mit zunehmender Konjugation.

Ebenfalls erhält man eine Rotverschiebung der Maxima mit zunehmender Konjugation in der Richtung 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren (λ_{max} : 290, 314 nm), 9,9-Dibutyl-2-(4-biphenyl)fluoren (λ_{max} : 299, 318 nm), 9,9,9',9'-Tetraoctyl-[2,2']bisfluoren (λ_{max} : 302, 329 nm) und 9,9,9',9',9'',9''-Hexaoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren (λ_{max} : 315, 353 nm).

Die Konjugationserhöhung resultiert dabei zum einen durch die größere Anzahl (3→6 Phenyleinheiten) paraverknüpfter ‚Phenylene‘ und durch eine Verminderung der Verdrillung zwischen den ‚Phenylene‘. Letzteres kann leicht zwischen dem Biphenylfluoren und dem Bisfluoren (jeweils 4 ‚Phenylene‘) ausgemacht werden. Dabei zwingt die Verbrückung eines Biphenyls zum Fluoren die Aromaten in eine Ebene. Das Überlappungsintegral der π -Elektronen ist größer. Im Vergleich zum Biphenylfluoren besitzt das Bisfluoren lediglich eine Achse, nämlich zwischen den zwei Fluoreneinheiten, welche die Konjugation durch Verdrillung erniedrigen kann.

Der Vergleich der Modellverbindungen mit den entsprechenden sternförmigen Verbindungen ist in Abb. 3.35 dargestellt.

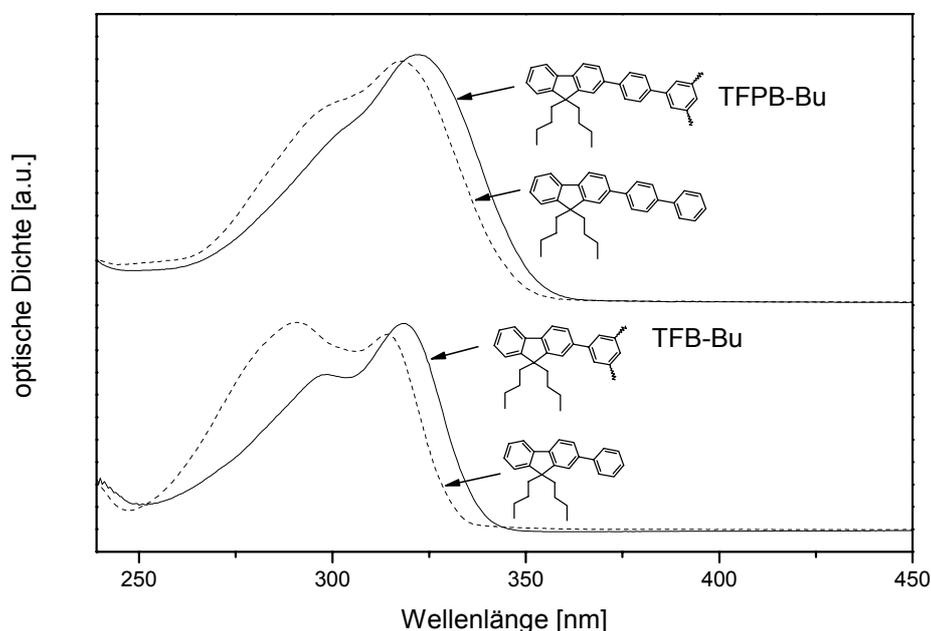


Abb.3.35 Absorptionsspektren von Modellverbindungen und sternförmigen Verbindungen in Lösung (die Spektren des TFB-Bu, in THF aufgenommen; die Spektren des TFPB-Bu, 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren und 9,9-Dibutyl-2-(4-biphenyl)fluoren wurden aus Cyclohexan aufgenommen)

Die Form und die Lage der Absorption sind vergleichbar. Im Vergleich zu den Modellverbindungen erfahren die intensiven $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge der organischen Gläser dabei lediglich eine Rotverschiebung um 4 nm. Der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang ist allerdings bei der Modellverbindung deutlich intensiver. Die Modellverbindungen entsprechen demnach einer konjugierten Einheit in einer solchen sternförmigen Verbindung. Eine signifikante Erhöhung der Konjugation über die meta-verbrückten Flügelgruppen findet hier erwartungsgemäß nicht statt.

Im Falle des HFTP-Bu ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Dabei scheinen mehrere Maxima übereinander gelagert zu sein (s. Abb. 3.33).

Die Situation ist anders bei den elektronenreichen Triphenylamin- und Tris-thienylbenzolverbindungen. Während in den rein kohlenstoffhaltigen Verbindungen der langwelligste $\pi-\pi^*$ -Übergang bei ca. 320 nm liegt, ist der intensivste Übergang bei den Verbindungen mit Hete-

roatenen um ca. 45-50 nm rotverschoben (s. Abb. 3.33). Offenbar liegt dies an den elektroenschiebenden Substituenten. Die Absorptionskanten der beiden Verbindungen liegen bereits über 400 nm (blau), so dass deren Lösung und Festkörper ein hellgelbes Erscheinungsbild haben.

In heteroaromatisch konjugierten Systemen könnten neben weiteren $\pi-\pi^*$ -Übergängen auch $n-\pi^*$ -Übergänge beobachtbar sein.

Während im Falle der TFPA's weniger intensive Übergänge bei 282 nm und bei 302 nm (Schulter) in Erscheinung treten, kann man im Falle des Trithienylbenzolderivats eine schwache Absorption bei 390 nm (Schulter) beobachten. Im Falle der TFPA's mag die zusätzliche Absorption auf das Triphenylamin zurückzuführen sein und bei letzteren auf das Thiophen selbst.

Sowohl bei polymeren Thiophenderivaten ^[336] als auch bei niedermolekularen Thiophenderivaten ^[337] ist bekannt, dass diese zu ISC-Prozessen ^[338] neigen, so dass solche Verbindungen eine vergleichsweise geringe Fluoreszenz aufweisen.

Dies mag letztlich der Grund sein, wieso die Triphenylaminderivate starke blaue Fluoreszenz zeigen, während das Thiophenderivat nur eine sehr schwache fahlblaue Fluoreszenz aufweist.

Die Verbindungen mit Heteroatomen sind dabei trotz einer kurzen konjugierten Einheit dem Absorptionsmaximum von Polyfluorenen (~380-390 nm) bereits sehr nahe.

Entsprechend wurden Absorptionsmessungen an ca. 50 nm dicken Filmen durchgeführt. Die entsprechenden Maxima sind dabei um wenige nm und die entsprechenden Absorptionskanten um ca. 10 nm im Vergleich zu den Lösungen rotverschoben (s. Abb. 3.36).

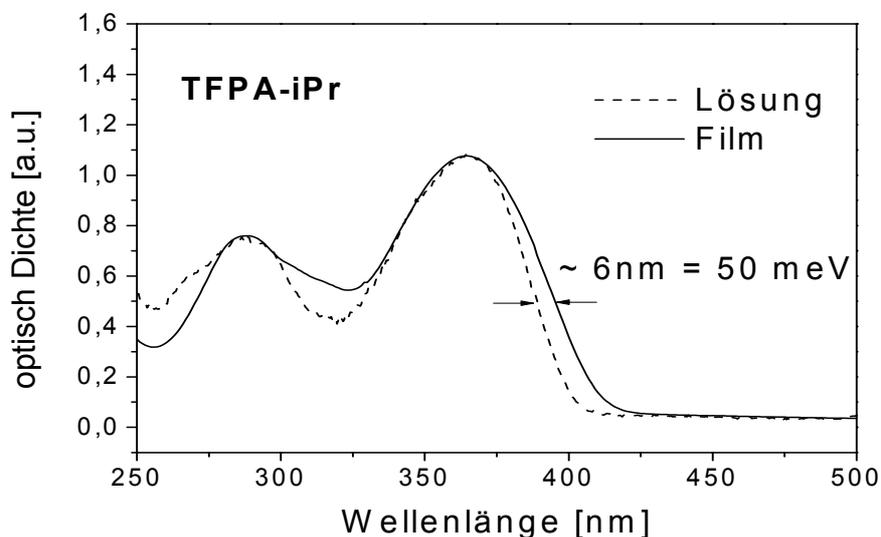


Abb.3.36 Vergleich von Lösung und Filmspektren von TFPA-i-Pr (normiert); während die Maxima praktisch identisch sind ergibt sich ein signifikanter Shift an der Absorptionskante aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen der Moleküle im Festkörper

Dabei liegen die Halbwertsbreiten bei den TFPA's in Lösung uniform bei ca. 55 nm. Die Gauß'schen Kurven der Filme sind im Vergleich dazu stärker verbreitert. Dies beinhaltet nun wesentliche Informationen. Ungeachtet der optischen Dichte sind die Moleküle in einer 10^{-6} molaren Lösung gleichmäßig von einem Lösungsmittelkäfing umgeben. Hypso- oder bathochrome Shifts sind von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig ^[333]. Die

geringe Verschiebung des Maximums im Film bedeutet demnach, dass im Mittel die Mikro-umgebung für die Moleküle ähnlich ist. Eine stärkere Wechselwirkung, welche zu einer Aggregation (z.B. Dimer) führen könnte, ist zwischen den einzelnen Molekülen nicht vorhanden. Die größere Verbreiterung liegt dabei an einer unterschiedlichen positionellen und geometrischen Anordnung der Moleküle zueinander, wie dies in amorphen Systemen typisch ist. Dies führt zu einer Verteilung von unterschiedlichen energetischen Lagen im Energieniveau und ist letztlich ein wesentliches Kriterium für den Ladungstransport in amorphen Systemen ^[123, 139] (s. auch Kap. 1.2.2).

3.6.3 Photolumineszenz von sternförmigen Verbindungen

Die Aufnahme der Photolumineszenzspektren erfolgte typischerweise mit 10^{-4} molaren Lösungen unter der Einstrahlungswellenlänge des Maximums des π - π^* -Übergangs (s. o.). Aus Abb. 3.37 erkennt man, dass die Spektren von TFB-Bu und HFTP-Bu erstaunlich strukturlos im Vergleich zu den anderen sternförmigen Verbindungen sind. Im Allgemeinen ist die Strukturierung in den Photolumineszenzspektren auf die einzelnen vibronischen Übergänge im elektronischen Grundzustand zurückzuführen. Im Falle des 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren (Inlett) sind dabei dennoch einzelne vibronische Zustände erkennbar.

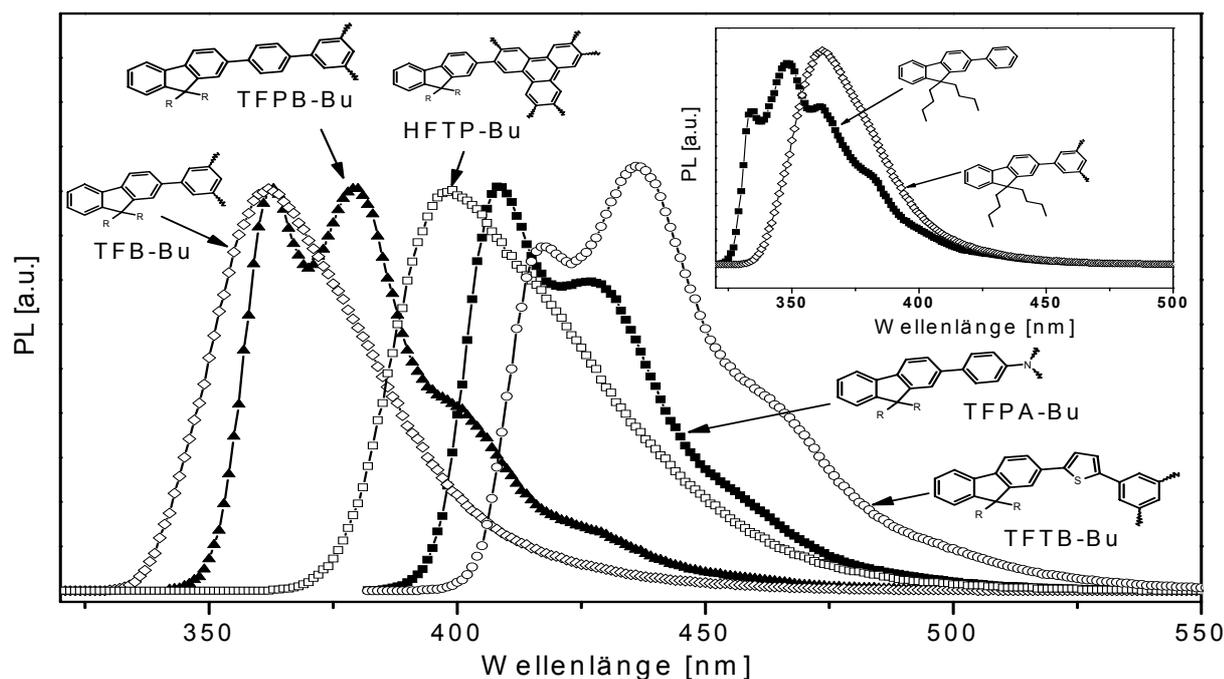


Abb.3.37 Photolumineszenzspektren von fluorenbasierenden, sternförmigen Verbindungen (aufgenommen in THF); das Spektrum des TFPB-Bu und 9,9-Dibutyl-2-phenylfluoren (Inletts) wurde aus Cyclohexan aufgenommen; R = Butyl

Unter dem Stokesshift versteht man die Differenz aus dem intensivsten Übergang der Emission zum intensivsten Übergang der Absorption. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um analoge vibronische Übergänge ^[333]. Der intensivste Übergang der Emission ist in Tab.3.8 fett dargestellt. Die exakte Bestimmung des Stokesshifts ist aufgrund der Strukturlosigkeit der Absorption schwierig. Die Wellenlängendifferenz von Maximum (Abs.) zu Maximum (Fl.) beträgt zwischen 44 und 75 nm.

Die Emission der Filme ist um 10-15 nm rotverschoben. Die Struktur ist dabei mit denen der THF-Spektren vergleichbar.

Weitere Signale sowohl in Lösung als auch im Film sind nicht zu erkennen, so dass angeregte Aggregationszustände (Excimer: excited dimer; Dimer aus einem Molekül im Grundzustand und einem Molekül im angeregten Zustand^[339]) oder niedriger energetische fluoreszierende Verunreinigungen auszuschließen sind.

Während die Emissionsmaxima der rein kohlenstoffhaltigen sternförmigen Verbindungen (TFB-Bu, TFPB-Bu, HFTP-Bu) zum Teil deutlich unter 400 nm erscheinen, liegen diese bei den sternförmigen Verbindungen mit Heteroatomen (TFPA-Bu, TFTB-Bu) über 408 nm. Erstere zeigen daher eine blau-violette Fluoreszenz, während letztere ein intensiv blaues Licht emittieren. Die Emission des TFTB-Bu ist dabei sehr schwach. Dieses ist auf den vergleichsweise großen Schwefel und die resultierende größere Spin-Kopplung zurückzuführen, so dass Thiophene zu ISC-Prozessen neigen und strahlungslos deaktiviert werden^[337, 338].

Tab.3.8 Emissionsmaxima der sternförmigen Verbindungen

Stern	Emissionswellenlänge	
	Lösung [nm] ¹⁾	Film [nm] ²⁾
TFB-Bu	362	365
TFPB-iPr	363, 380 , 400, 427 ³⁾	373, 392 , 412, 442
TFPB-Bu	363 , 379 , 398, 428 ³⁾ 367, 382 , 404	373, 391 , 411, 439
TFPB-Cp	367, 385 , 405	-
TFPA-Et	408 , 426, 455	422 , 440
TFPA-iPr	409 , 428, 457 ³⁾	424 , 441
TFPA-Bu	408 , 426, 455	422 , 440
TFPA-Cp	409 , 428, 457 ³⁾	430 , 448
TFPA-Hex	408 , 426, 455	422 , 440
TFTB-Bu	418, 436 , 463	428, 451
HFTP-Bu	399	-
TC(2)PA-EtHex	409 , 428 ³⁾	-
TC(3)PA-EtHex	394 , 413 ³⁾	412 , 424

1) Messung erfolgte in einer 1×10^{-4} molaren THF-Lösung

2) Schichtdicke ca. 50 nm

3) Bestimmt aus einer 1×10^{-4} molaren Cyclohexanlösung

Vergleich von Fluoren- und Carbazolflügelgruppen:

Während im Vorangegangenen der Einfluss der Kernstruktur auf die optischen Eigenschaften des Fluorenchromophors dargestellt wurde, soll hier bei gleich bleibender Kernstruktur der Einfluss unterschiedlicher Flügelgruppen auf die elektronische Struktur und die lumineszierenden Eigenschaften erläutert werden. In Abb. 3.38 sind die jeweiligen Spektren von TFPA-i-Pr, TC(2)PA-EtHex und TC(3)PA-EtHex dargestellt. Die Absorptions- und Emissionsmaxima sind bereits in Tab. 3.7 und 3.8 aufgeführt.

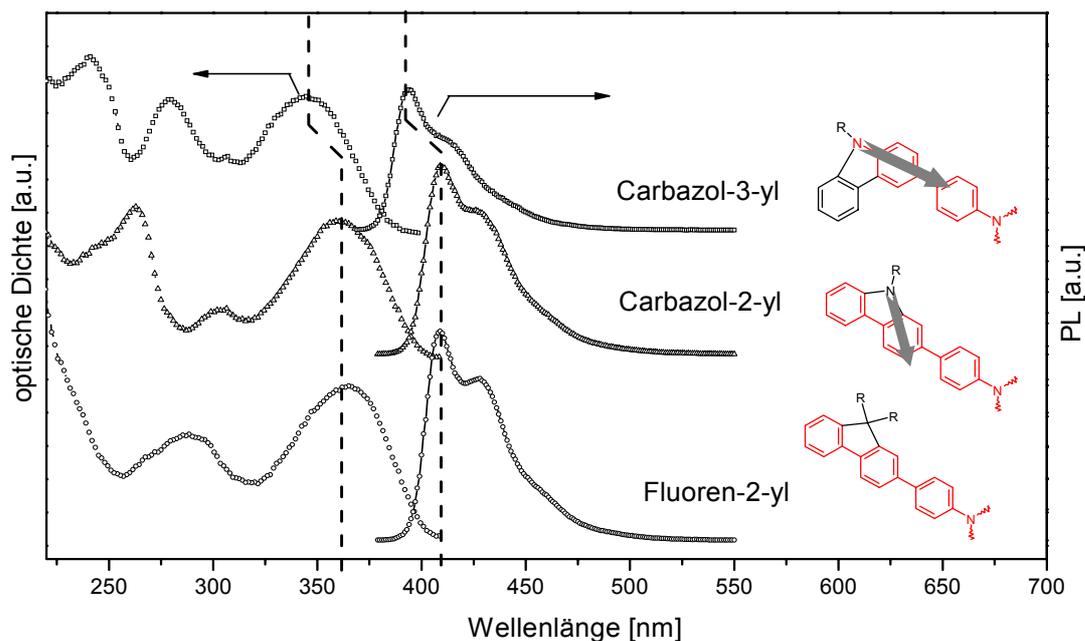


Abb.3.38 Vergleich der Absorptions- und Photolumineszenzspektren von sternförmigen Verbindungen mit Carbazol- und Fluorenflügelgruppen (TFPA-i-Pr, TCPA(2)-EtHex und TCPA(3)-EtHex); rot dargestellt ist die modellhafte Vorstellung der Konjugation in den Verbindungen (die Pfeile implizieren den Elektronendruck des Carbazolstickstoffs)

Wesentlich ist die langwelligste Absorption. Sie ist ein Maß für die Differenz zwischen HOMO und LUMO und kann aus der Absorptionskante (optische Bandlücke) ermittelt werden.

Die langwelligste Absorption und die Emission sind im Falle einer Fluoren-2-yl- und einer Carbazol-2-yl-gruppe praktisch identisch. Der Einfluss des Carbazolstickstoffs ist hier gering (s. auch Ausführungen zur Abb. 3.32). Dieser steht praktisch in einer meta-Position zur eigentlichen konjugierten Einheit, so dass die Elektronendichte dabei nicht signifikant erhöht wird.

Im Vergleich dazu sind der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang und die Emissionsmaxima im Carbazol-3-yl blauverschoben. Allerdings ist die Struktur der langwelligsten Absorption als auch der Emission ausgesprochen ähnlich. Der Ähnlichkeit zu den 2-verknüpften Verbindungen und der intensiven Emission zufolge handelt es sich wohl um einen $\pi-\pi^*$ -Übergang.

Während sich bei den 2-verknüpften Verbindungen ein Terphenyl als konjugierte Einheit ergibt, erhält man bei den 3-verknüpften Carbazol eine benzidinartige Struktur. Die Emission von Verbindungen (wie z.B. NPD; s. Kap. 6) in Lösung mit solch typischen Strukturen sind allerdings wenig intensiv und strukturlos.

3.6.4 Bestimmung der Degradation in Fluorenverbindungen mittels Photolumineszenzspektroskopie

Zwar zählen bis heute Polyfluorene zu einer viel versprechenden Materialklasse für OLEDs^[152], allerdings konnte beobachtet werden, dass insbesondere in den Elektrolumineszenzspektren eine weitere Emissionsbande bei ca. 520 nm^[340, 341] in Erscheinung trat. Da der Ursprung dieser zusätzlichen Bande nicht eindeutig nachgewiesen bzw. zugeordnet werden konnte, wurde lange Zeit angenommen, dass es sich um Excimere handelt^{[266-268, 340,}

^{341]}. Dabei wurde ein intensiver Forschungsaufwand betrieben, um eine solche oder eine ähnliche Aggregationsbildung zu vermeiden ^[266-268, 299, 300, 340, 342-345].

Kürzlich wurde dargestellt, dass eine solche zusätzliche Bande unter Umständen auf eine Oxidation der 9-Position des Fluorens zum Fluorenon zurückzuführen sei ^[308, 309]. Die Autoren bestrahlten hierbei Polyfluorenschichten mit einer 500W-UV-Lampe an Luft ^[308, 309] und verglichen anschließend die Photolumineszenzspektren mit den von Fluoren-Fluorenon-copolymeren ^[265, 346].

Da es sich offensichtlich um eine Oxidation mit Sauerstoff über radikalische Zwischenstufen ^[309] (daher eine nichtexklusiv selektive Photoreaktion) handelt, sollte es -chemisch betrachtet- unerheblich sein, welche Art von Energie dem Material zugeführt wird (Licht: $h\nu$ bzw. Wärme: $k_B T$).

Hierfür wurden Temperexperimente am Poly(9,9-di-n-octyl)fluoren (PFO), welches von Dow-Chemicals zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Dabei wurden jeweils ca. 5-10 mg des faserigen Polymers in Alox-Tiegel gefüllt und ein dynamisch-statisches TGA-Experiment unter Luft durchgeführt. Der Temperaturverlauf ist in Abb. 3.39 dargestellt.

Vorteilhaft hierbei sind die exakte Temperatur- und Massenverlustkontrolle sowie ein konstanter Luftstrom von 75 ml/min, welches zur Reproduzierbarkeit des Experiments beiträgt.

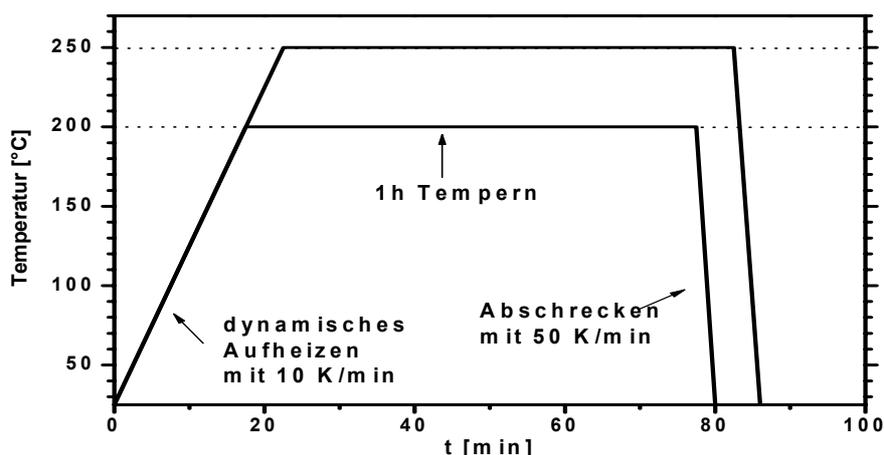


Abb. 3.39 Dynamisch-statisches TGA-Experiment (Tempverlauf)

Ein nennenswerter Massenverlust konnte dabei nicht festgestellt werden. Die getemperten Proben waren glasartig erstarrt und optisch transparent. Das erhaltene Bulk-Material zeigte bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe für das Auge im Falle des PFO (getempert bei 200°C) eine grün-blaue Lumineszenz und im Falle des PFO (getempert bei 250°C) eine orange-gelbe Lichtemission.

Von den getemperten Proben wurden Lösungen in THF auf einen KBr-Preßling gegeben und das Lösungsmittel auf einer Heizplatte abgedampft. Zum Vergleich wurde ein Preßling mit einem nichtgetemperten Polymer angefertigt. Die Filme wurden IR-spektroskopisch untersucht (s. Abb. 3.40). Die entstandene Ketogruppe des Fluorenons ($C=O$ -Streckschwingung: 1721 cm^{-1} ^[308, 309] bzw. 1717 cm^{-1} ^[340, 347]) bzw. die asymmetrische Ringschwingung des Fluorenons bei 1606 cm^{-1} ^[340, 347]) ist praktisch nicht zu erkennen. Demnach ist nur ein sehr geringer Teil zum Fluorenon oxidiert. Die offensichtliche Änderung des Materials ist mittels IR-Spektroskopie schwer nachzuweisen.

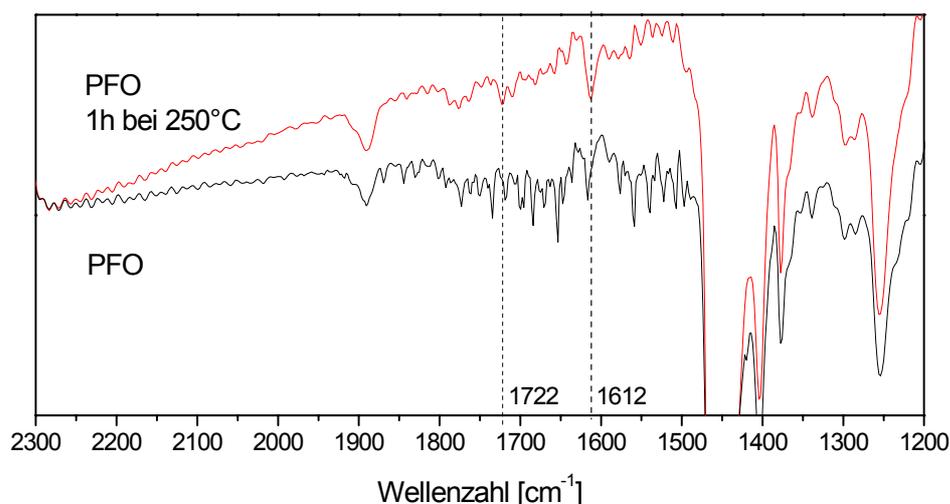


Abb.3.40 IR-Spektren von nativem PFO und einer bei 250°C an Luft getemperten Probe (beachte das Signal-Rausch-Verhältnis im Fingerprint-Bereich der beiden Proben)

Schließlich wurden die getemperten Polymere mittels optischer Spektroskopie untersucht und mit nativem Polyfluoren verglichen. Hierzu wurden wiederum Lösungen von den Polymeren in THF angefertigt und auf einen Quarzglasobjektträger gecoated. Eine Fluoren-Fluoren-Excimer-Bildung ist dabei eher unwahrscheinlich. Von diesen Filmen (~50 nm) wurden Absorptions- und Photolumineszenzspektren aufgenommen. (s. Abb. 3.41). Während die Absorptionsspektren noch vergleichsweise unverändert sind, sind die Photolumineszenzspektren deutlich verschieden.

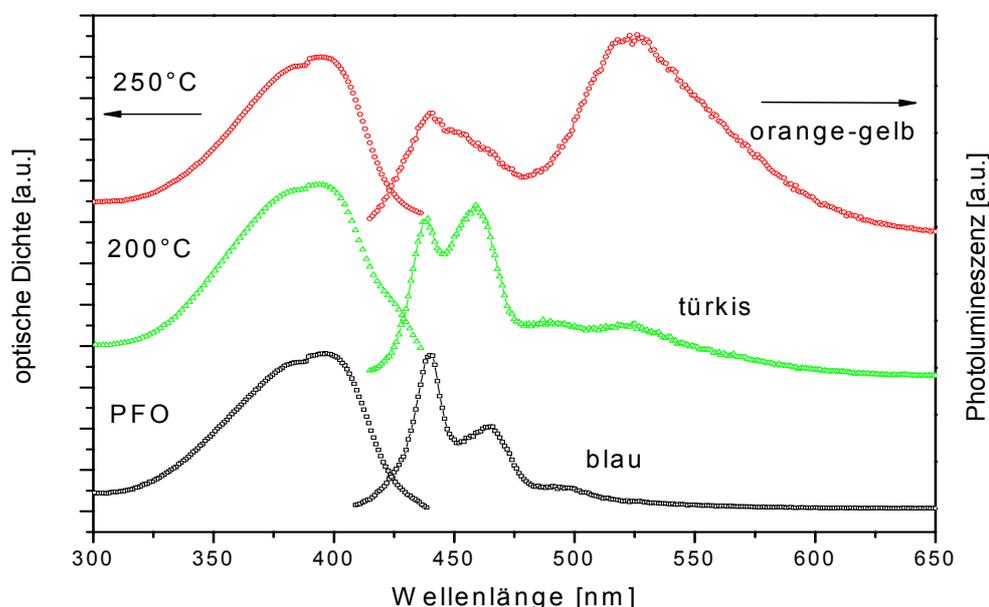


Abb.3.41 Optische Spektroskopie an PFO-Filmen; die Filmpräparation erfolgte nach dem Temperprozess; mit zunehmender Temperatur während des Temperns ändert sich die Emissionsfarbe für das menschliche Auge von blau nach gelb-orange

Dabei sind in dem Photolumineszenzspektrum des nichtgetemperten PFO-Films die einzelnen vibronischen Übergänge bei 440 nm (0-0), 469 nm (0-1) und 496 nm (0-2) ^[265] gut zu erkennen. Dagegen tritt bei dem 200°C getemperten PFO bereits eine zusätzliche Bande im grünen Bereich bei 522 nm auf. Bei der bei 250°C getemperten Probe sind die Signale im

blauen bereits weitaus weniger intensiv und nahezu strukturlos. Die Bande mit einem Maximum bei 523 nm erfährt hingegen eine starke Verbreiterung, welches schließlich die augenscheinliche gelbe Emission erklärt. Dabei ist die Fluorenonemission i.a. weniger quanteneffizient als die Fluorenenemission ^[347]. Der Vergleich mit Photolumineszenzspektren aus der Literatur lässt vermuten, dass hier wohl weniger als 1% Fluorenoneinheiten entstanden sind. Trotz der geringen Anzahl an Fluorenonen wird im Festkörper die Energie von den angeregten Fluorenmolekülen zum größten Teil auf die Fluorenone übertragen wird.

Prinzipiell kann dasselbe Phänomen auch bei den sternförmigen Molekülen beobachtet werden. Hierbei gelang die Isolation von einem teiloxydierten TFPA-Bu, die durch Spuren von Sauerstoff während der Sublimation entstanden sind. Aufgrund der monodispersen Gestalt sind diese i. G. zum Polymer prinzipiell dünnschichtchromatographisch und unter Umständen via Oligo-GPC detektierbar sowie in geringen Mengen säulenchromatographisch isolierbar.

In Abb. 3.42 sind konzentrationsabhängige Photolumineszenzspektren von TFPA-Bu mit dem teiloxydierten TFPA dargestellt. Für Filme und stark konzentrierte Lösungen ergibt sich hier dasselbe Bild wie für die Polyfluorene.

Analog dazu sind die Photolumineszenzspektren strukturlos.

Während bei stark konzentrierten Lösungen praktisch nur die Fluorenonemission bei 520 nm sichtbar ist, zeigt sich mit zunehmender Verdünnung die ursprüngliche Fluorenenemission. Dabei erkennt man einen starken hypsochromen Shift bzgl. der Fluorenenemission von 450 nm nach 433 nm bei zunehmender Verdünnung (s. linke gestrichelte Linie in Abb.3.42; Maximum des reinen TFPA-Bu in Lösung: 408 nm). Ein deutlich kleinerer Shift kann bezüglich der Fluorenonemission (rechte gestrichelte Linie) ausgemacht werden. Bei einer Konzentration von 0.625 mg/ml (6×10^{-4} molar) ist die Fluorenonemission fast nicht mehr sichtbar. Die räumliche Trennung der Moleküle verhindert einen effizienten Energieübertrag auf das Fluorenon.

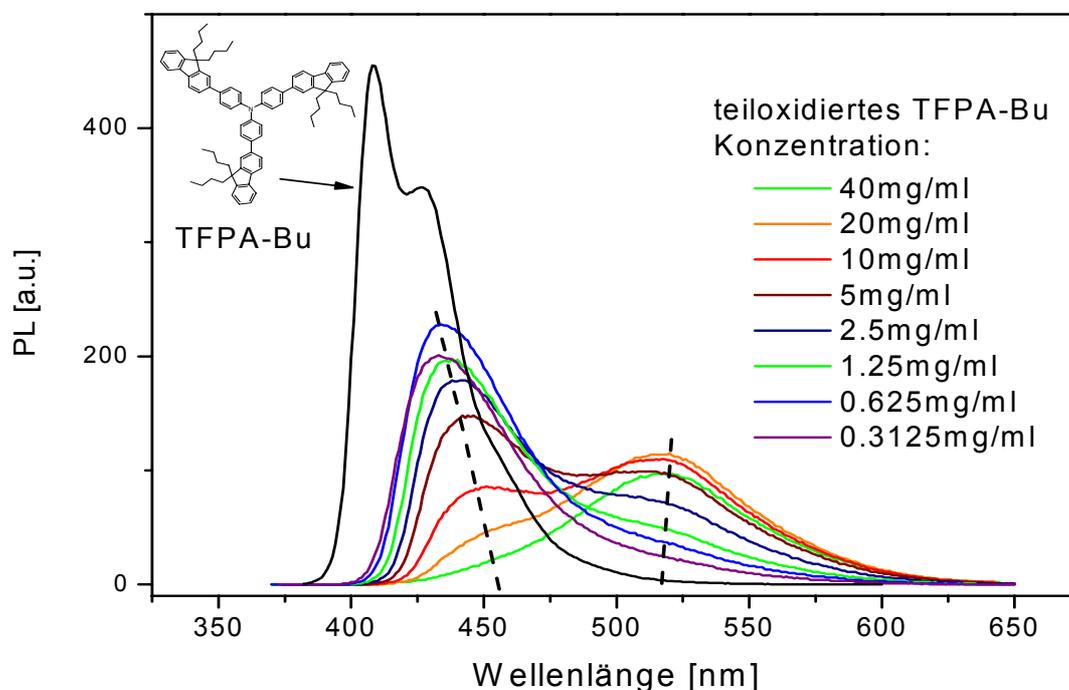


Abb.3.42 Photolumineszenzspektren von TFPA-Bu und teiloxydierten TFPA-Bu in Lösung (THF)

Allgemein erklärt o. g. wieso typische Polyfluoren-Temperexperimente i.a. im Vakuum^[348] oder unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden^[349, 350].

3.7 Energetische Niveaus

Die Kenntnis von der Lage der Niveaus ist ein wesentlicher Aspekt beim Aufbau von effizienten OLEDs oder anderen organischen Halbleiterbauteilen. Sie geben Auskunft über Energiebarrieren zwischen dem organischen Material und den Elektroden. Aber auch die Kenntnis von energetischen Barrieren zwischen den einzelnen organischen Materialien bei Mehrschichtdevices ist von Interesse. Je nach Devicekonzept können große energetische Barrieren durchaus gewollt sein (s.Kap.6).

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der elektronischen Niveaus bietet die Cyclovoltammetrie. Sie ist ein dynamisches, elektroanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Elektronentransferprozessen. I.V. zu anderen Methoden, wie Polarographie, erhält man neben thermodynamischen Größen auch Informationen über kinetische Parameter^[351].

Dabei wird eine Dreielektrodenanordnung gewählt, wobei der Strom von einer stationären Arbeitselektrode über eine Gegenelektrode abgeführt wird. Die Referenzelektrode ist aufgrund ihres höheren Widerstandes nahezu stromlos^[351].

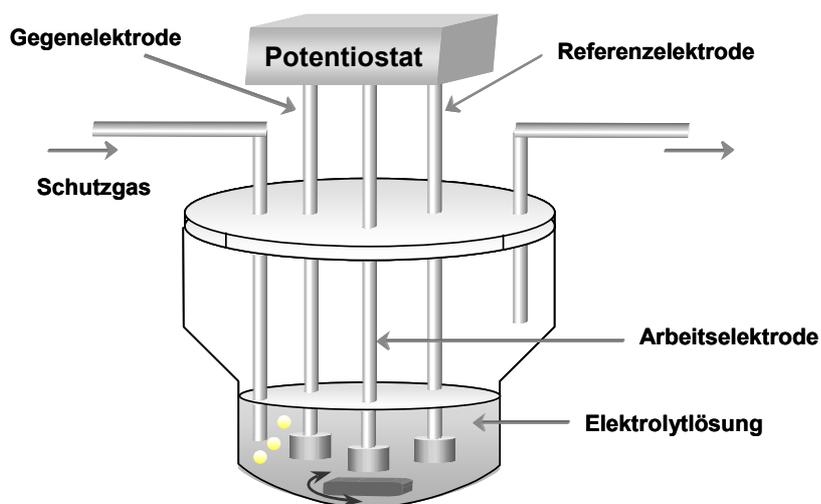


Abb. 3.43 Schematische Darstellung einer cyclovoltammetrischen Messzelle mit Dreielektrodenanordnung

Der Arbeitselektrode wird nun ausgehend von einem bestimmten Anfangspotential ein sich zeitlich änderndes Potential bis zu einem Umkehrpotential aufgeprägt und ebenso zum Ausgangspunkt zurückgeführt. Liegt das Standardpotential der zu untersuchenden Spezies innerhalb dieser Grenzen fließt ein Faradayscher Strom. Die resultierende Strom-Spannungskurve ist das systemspezifische Cyclovoltammogramm, welches relativ zur nicht-polarisierten Referenzelektrode bezogen ist^[351].

Die Grenzen liegen in der Zersetzungsspannung zu einem des Lösungsmittels und des verwendeten Leitsalzes (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat: TBAPF₆) aber auch an der Referenzelektrode (Ag/AgCl). Zudem muss auf eine sehr hohe Reinheit des Lösungsmittels

geachtet werden. Spuren von Wasser erniedrigen die Zersetzungsspannung des Lösungsmittels und Sauerstoff ergibt aufgrund seines Oxidation/Reduktionspotentials zusätzliche Signale. Hinreichende Leitfähigkeit zur Vermeidung von Migrationsströmen wird durch eine 0,1 molare Leitsalzlösung gewährleistet. Die Substanz liegt typischerweise in einer Konzentration von 10^{-3} - 10^{-4} mol/l vor. Häufig wird zur Lösung Ferrocen zugegeben. Dessen HOMO-Niveau liegt bei -4.8 eV bzgl. des Vakuumniveaus ^[352]. Die Ermittlung des HOMO-Niveaus der Substanz erfolgt dann unter Bezug des Halbstufenpotentials der Substanz auf das des $\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ -Systems. Das Halbstufenpotential ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der entsprechenden anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale ($E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pk}})/2$) ^[351]. Zu bedenken gilt, dass diese HOMO-Werte aus Lösung weder mit denen des reinen Festkörpers noch mit den Verhältnissen an den Grenzflächen eines Devices übereinstimmen müssen. Sie dienen in erster Linie zur Abschätzung der Lage der Niveaus.

Im reversiblen Fall ist der Massentransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (diffusionskontrollierter Strom). Im irreversiblen Fall hingegen erfolgt der Ladungstransfer an der Elektrode sehr langsam. Zudem hat nur die anodische oder kathodische Reaktion eine messbare Geschwindigkeit (Durchtrittskontrolle). Bei quasireversiblen Fällen spielen sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrollierte Prozesse eine Rolle ^[351].

Cyclovoltammogramme sternförmiger Verbindungen sind in Abb. 3.44 und Abb. 3.45 dargestellt.

Prinzipiell haben die Alkylketten(längen) keinen Einfluss auf die energetischen Niveaus. In Tab. 3.9 sind die Halbstufenpotentiale bzgl. der jeweiligen aromatischen Gerüststrukturen dargestellt.

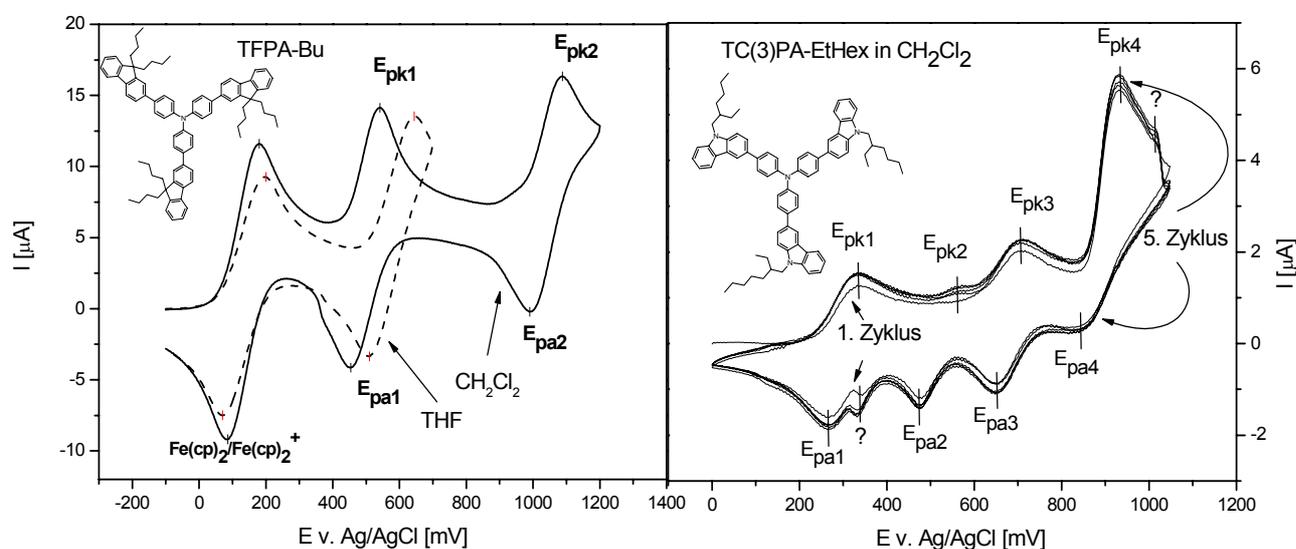


Abb.3.44 Cyclovoltammogramme von TFPA-Bu in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Ferrocen als Bezugssubstanz (links) und von TC(3)PA-EtHex (überlagerte Zyklen; rechts)

Allgemein wurden die Verbindungen einmal mit Ferrocen als notwendiger Bezugssubstanz und einmal ohne Ferrocen gemessen, um Einflüsse der metallorganischen Verbindung auszuschließen. Zudem wurden von den reinen Verbindungen mehrere Scans (Zyklen) durchlaufen, um die elektrochemische Stabilität zu überprüfen.

Ein Problempunkt ist –wie oben dargestellt– wie Wahl des Lösungsmittels. Da die Verbindungen, in dem für die CV typischen Lösungsmittel Acetonitril nicht löslich waren, wurden die Messungen zumeist in Methylenchlorid durchgeführt. Als Nachteil ist der geringere Messbe-

reich zu werten. Im Falle des TFPAs wurden zusätzlich die Halbstufenpotentiale in THF vermessen. Während die Halbstufenpotentiale des Ferrocens durchaus ähnlich sind, verschiebt sich die erste Oxidation des Moleküls um ca. 80 mV (0,08 eV). Das Lösungsmittel hat hier - ähnlich wie in der optischen Spektroskopie - einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften. In dem rechten Spektrum von Abbildung 3.44 sind fünf aufeinander folgenden Zyklen von TC(3)PA-EtHex dargestellt. Die praktisch identischen Formen lassen auf einen reversiblen Verlauf, demnach auf eine elektrochemisch stabile Substanz, schließen. Tatsächlich scheinen einige der Signale erst im weiteren Verlauf sich auszubilden. Allerdings sind die entsprechenden anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale - wie oben indiziert - sehr nahe beieinander (~ 70 mV), was als Kriterium für einen stabilen Übergang zu werten ist ^[351]. Anders verhält es sich im Falle des TC(2)PA-EtHex (s. Abb.3.45). Während der erste Zyklus als irreversibel anzusehen ist, scheinen sich im Laufe der Zeit diese eher einen reversiblen Verlauf anzunähern. Offensichtlich tritt an der Elektrode eine Reaktion ein. Dabei kann angenommen werden, dass an der elektronenreichen 6-Position des Carbazols eine Dimerisierung unter Wasserstoffabspaltung auftritt (s. Abb. 3.46).

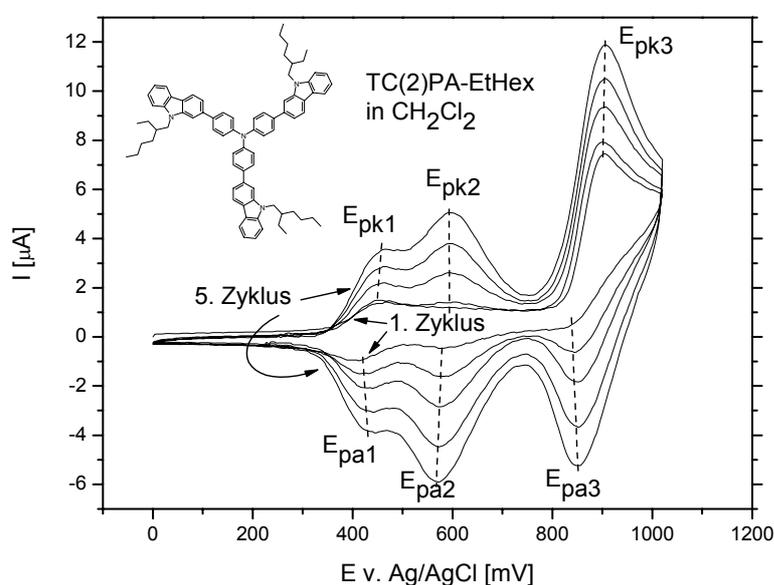


Abb. 3.45 Cyclovoltammogramm von TC(2)PA-EtHex in CH_2Cl_2

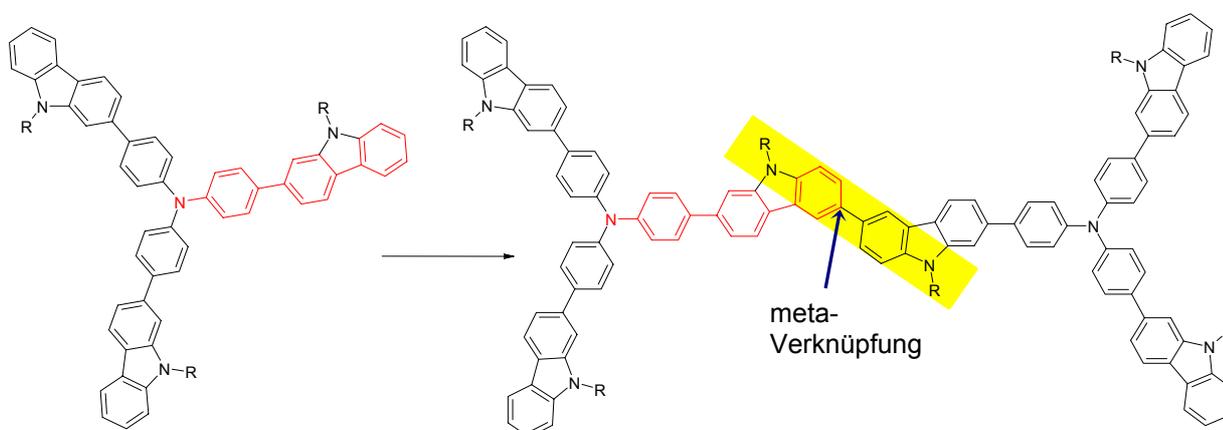


Abb. 3.46 Mögliche Dimerisierungsreaktion des TC(2)PA-EtHex; daraus resultiert eine meta-Verknüpfung zur ursprünglichen Konjugation des Sterns (Pfeil); die Umrandung symbolisiert die zusätzlich auftretende konjugierte Einheit (Benzidinderivat)

Dabei erscheint es zunächst verwunderlich, dass durch die Reaktion sich die entsprechenden Reduktions- und Oxidationspotentiale praktisch nicht ändern (s. gestrichelte Linien in Abb. 3.45). Das resultierende Molekül besitzt allerdings lediglich eine meta-Verknüpfung zur ursprünglichen konjugierten Einheit. Demnach ist eine signifikante Verschiebung der ursprünglichen elektronischen Niveaus auch nicht zu erwarten.

Ob allerdings eine derartige Dimerisierungsreaktion in einem Bauteil einen Einfluss hat und wie sich die Verbindung tatsächlich im Festkörper verhält, kann nicht vorhergesagt werden.

Im Falle des Trithienylbenzolderivats (TFTB-Bu) können zwei reversible Halbstufenpotentiale beobachtet werden (s. Tab. 3.9).

Bezüglich der rein kohlenstoffhaltigen sternförmigen Verbindungen (TFB-Bu, TFPB-Bu und HFTP-Bu), war das Triphenylenderivat (HFTP-Bu) in keinem geeigneten Lösungsmittel löslich. Im Falle des Benzol- (TFB-Bu) und Triphenylbenzolderivates (TFPB-Bu) sind die Cyclovoltammogramme nicht eindeutig schlüssig.

Für das TFB-Bu erhält man ein nichtreversibles Halbstufenpotential. Die anodische Oxidation ist nicht umkehrbar. Ein ähnliches Ergebnis wurde von Shirota et. al. für das TFB-Me festgestellt ^[353]. Im Falle des TFPB-Bu erscheinen zunächst ein offensichtlich nicht gleichförmiges (irreversibles) Halbstufenpotential bei 0.85V und schließlich ein weiteres allerdings reversibles Halbstufenpotential bei 1.18V. Das erste Halbstufenpotential mag hierbei ein Messartefakt sein, denn nach Gleichung 3.7 würde sich der HOMO-Wert zu -5.6 eV berechnen. Im Vergleich dazu wird in der Literatur das cyclovoltammetrisch bestimmte HOMO-Niveau des Polyoctylfluoren mit -5.8 eV ^[354] angegeben. Die Konjugation in einem Polyfluoren ist allerdings weitaus größer. Nach Klärner mag dabei die effektive Konjugationslänge bei 12 Fluoreneinheiten (24 Phenyleinheiten) liegen ^[355]. Die Konjugationslänge im TFPB ist dabei mit der eines Quaterphenyls (4 Phenylene) vergleichbar. Das erwartete HOMO-Niveau dürfte demnach unter dem des Polyfluorens liegen. Nach Gl.3.7 ergibt sich aus dem zweiten Halbstufenpotential ein HOMO-Niveau von -5.9 eV für das TFPB-Bu. CV-Messungen von Shirota et. al. für das TFPB-Me zufolge soll das HOMO-Niveau -6.2 eV liegen ^[353]. Angesichts der kurzen Konjugation in einem TFPB (Quaterphenyl; s. Abb. 3.35) mag dies ein plausibler Wert sein.

Tab 3.9 Halbstufenpotentiale sternförmiger Verbindung aus CV ¹⁾

Stern	Ox ₁ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Ox ₂ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Ox ₃ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Ox ₄ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Reversibel
TFB	(1.011?)	-	-	-	nein
TFPB	(0.851?) 1.175	-	-	-	Ja
TFPA	0.577 ²⁾ 0.498	- 1.039	-	-	Ja
TFTP	0.903	1.040	-	-	Ja
TC(2)PA	0.441?	0.586?	0.876?	-	nein
TC(3)PA	0.298	0.520	0.679	0.888	Ja

1) bestimmt in CH₂Cl₂

2) bestimmt in THF

Die zu erwartenden HOMO-Werte ergeben sich aus

$$E_{\text{HOMO}} = -4,80 \text{ eV} - (E_{1/2, \text{Ox1}} - E_{1/2, \text{Ferrocen}})$$

Gl. 3.7

Aus den HOMO-Werten und aus der optischen Bandlücke (s. Tab.3.6) lassen sich schließlich die entsprechenden LUMO-Werte abschätzen (s. Tab.3.10).

Tab 3.10 Energetische Niveaus sternförmiger Verbindungen

Stern	HOMO (CV) ¹⁾ [eV]	Bandlücke (opt.) [eV]	LUMO (kalk.) [eV]
TFB	?	3.67	?
TFPB	-5.9?	3.52	-2.3?
TFPA ³⁾	-5.2 ²⁾	3.09	-2.2
	-5.2		-2.1
TFTP	-5.6	3.01	-2.6
TC(2)PA	-5.2?	3.11	-2.1?
TC(3)PA	-5.0	3.22	-1.8

1) bestimmt in CH₂Cl₂

2) bestimmt in THF

3) tatsächlich liegt das HOMO-Niveau des TFPA's in THF ~0.1eV niedriger als in CH₂Cl₂

3.8 Diskussion der Ergebnisse

Trigonal sternförmige Verbindungen auf der Basis von Fluorenen oder Carbazolen sind effizient und mit hohen Ausbeuten via Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen herstellbar.

Sie zeigen Glasübergänge mit Glasübergangstemperaturen von bis zu 150°C. Diese T_gs sind durch die Größe und Form der Alkylgruppen, sowie durch die Kernstruktur beeinflussbar. Die Stabilität der amorphen Phase kann dabei durch die Höhe der T_gs und durch eine geeignete Alkylkettenwahl beeinflusst werden. Ebenso sind durch die Alkylkettenwahl die Filmbildungseigenschaften steuerbar.

DSC-Untersuchungen, genauso wie die Polarisationsmikroskopie, zeigen, dass solche Verbindungen glasartig eingefroren werden können. Die Röntgendiffraktogramme zeigen, dass die Verbindungen keine Fernordnung besitzen. Sie implizieren allerdings eine gewisse Formanisotropie der sternförmigen Moleküle. Dabei mag es sich im Falle der TFPA's um eine scheibchenförmige Gestalt mit einem mittleren Durchmesser von 23 Å und einem Molekül-Molekülschwerpunktsabstand (~Dicke) von 7Å handeln.

Ebenso, wie die Kernstrukturen auf das Phasenverhalten Einfluss nehmen, bestimmen diese im großen Maße das elektronische Verhalten der glasbildenden Verbindungen. Dieses wird maßgeblich für deren Einsatz entscheidend sein.

Die sternförmigen Verbindungen auf der Basis von Triphenylaminen (PAs) besitzen HOMO-Niveaus von 5.0-5.2 eV. Sie sollten demnach als typische Lochleiternmaterialien in OLEDs mit vergleichsweise geringen Barrieren geeignet sein (ITO:~4.8-5.0 eV^[354]; PEDOT: ~5.2 eV^[176]; s. Kap. 1). Hierbei besitzt 2-verknüpfte Carbazolderivat TC(2)PA nahezu dasselbe HOMO-

Niveau wie das Fluorenanaloga (TFPA). Der Einfluss des Carbazolstickstoffs ist verhältnismäßig gering.

Daneben besitzen auch typische OFET-Materialien HOMO-Niveaus von ca. -5 eV oder niedriger. Als typisches Elektrodenmaterial wird Gold verwendet (~5.3 eV; s. Kap 1). Daher sollten diese Verbindungen auch als Halbleitermaterialien in OFETs einsetzbar sein.

Die Bandlücken von sternförmigen Verbindungen mit elektronenschiebenden Heteroatomen, wie z.B. Sterne auf der Basis von Triphenylamin (TFPA) oder Tris(thienyl)benzol (TFTB), liegen im Bereich von 3.0-3.2 eV. Sie kommen als blaue Emitter in OLEDs in Frage. Allerdings zeigen Verbindungen auf Tris(thienyl)benzol-basis nur schwache Lumineszenz.

Rein kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie beispielsweise TFB-Bu und TFPB-Bu, besitzen relativ tiefliegende HOMO-Niveaus (<-6 eV) und große Bandlücken im Bereich von 3.5-3.6 eV (ultraviolett). Ihre hochliegenden LUMO-Niveaus machen sie als effiziente Elektronentransporter eher ungeeignet. Sie können allerdings als Lochblockerschicht in Mehrschichtdevices zur Effizienzerhöhung eingesetzt werden. Zudem verhindert ihr weder akzeptor- noch donorartiger Charakter Charge-Transfer- oder Exciplexbildung^[353]. Dies kann an den Grenzflächen der Loch- und Elektronenleiterschicht auftreten, wobei in typischen Devices eine der beiden zugleich der Emitter ist^[356].

Ein weiterer Vorteil von Verbindungen mit großen Bandlücken ist, dass deren Emission annähernd der Absorption von roten Emittern entspricht^[357]. Bei effizienten ultravioletten oder blauen Emittern, wie z.B. das TFPB-Bu, kann daher ein vollständiger Energietransfer auf ein rotes Emittermolekül erfolgen^[358].

In Analogie zu Polyfluorenen^[308, 309] ist auch hier bei den sternförmigen Verbindungen mit Fluoreneinheiten die 9-Position mit Sauerstoff oxidierbar. Unter peinlich genauem Sauerstoffausschluss bei Temperaturen über 200°C sind solche Verbindungen dennoch anwendbar.

4. Flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen

Im letzten Kapitel wurden Synthese und Eigenschaften von organischen Gläsern beschrieben. Dabei ist deren aromatisches Grundgerüst ausschlaggebend für die elektronischen Eigenschaften, wie die Lage der HOMO- bzw. LUMO-Niveaus und der Bandlücke. Daraus lässt sich auch abschätzen, ob solche Materialien zum Ladungstransport von Löchern oder Elektronen geeignet sind. Der wesentliche Parameter, der die Geschwindigkeit eines Ladungsträgers in einem elektrischen Feld beschreibt, ist die Beweglichkeit μ . Diese Beweglichkeit ist allerdings in einem großen Maß von dem Grad der Ordnung in dem betrachteten System abhängig. Im Allgemeinen ist die Beweglichkeit in höher geordneten Systemen größer als in weniger geordneten.

In diesem Kapitel werden Synthese und Eigenschaften von ladungstransportierenden Materialien mit höher geordneten Phasen vorgestellt. Anschließend sind die bis dato bekannten und relevanten Zusammenhänge von Ordnung und Ladungsträgerbeweglichkeit dargestellt. In Bezug darauf wird das Synthesekonzept vorgestellt.

4.1 Ladungstransport in organischen Bauteilen

Der Ladungsträgertransport ist ein wesentlicher Aspekt in allen (opto)elektronischen Bauteilen. Je größer die Beweglichkeit μ ist, desto effizienter ist das Device ^[122]. Dabei muss je nach Art des Bauteils ein Kompromiss zwischen den weiteren Anforderungen an das Material und dem Transport gefunden werden. In organischen Transistoren ist eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der essentielle Parameter, ohne den ein akzeptabler Devicebetrieb nicht vorstellbar ist.

4.1.1 Morphologie und Beweglichkeit

Wie erwähnt ist die Ordnung in einem System ein wichtiger Faktor zum Erreichen einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit. Der Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und der Ordnung ist allerdings komplex. Physikalisch kann bis dato die Beweglichkeit μ nicht vollständig mit allen beeinflussenden Parametern beschrieben werden ^[122]. Hier sind kurz die Grenzen und Möglichkeiten der Beweglichkeit im Bezug zur Ordnung erläutert. Bezüglich der Ordnung in organischen Materialien seien zwei Extreme betrachtet: der amorphe und der kristalline Zustand.

Ein amorphes Material zeichnet sich durch vollkommene Regellosigkeit der Moleküle zueinander aus. Die physikalischen Eigenschaften, wie auch der Ladungstransport, sind im Allgemeinen isotrop. Bezüglich des Ladungstransports müssen dabei die Ladungen in einem inkohärenten Prozess von Molekül zu Molekül springen. Diese so genannten Hoppingprozesse sind thermisch aktiviert und vergleichsweise langsam. Physikalisch wird die Ladungsträgerbeweglichkeit von amorphen Systemen häufig mit dem Bässlerformalismus beschrieben.

ben^[123, 139]. Amorphe Materialien können dabei mittels Time-of-flight bestimmte Beweglichkeiten (μ_{TOF}) von bis zu 10^{-2} cm^2/Vs erreichen^[137] (zur Time-of-flight-Methode s. Lit.^[140]). Nach Garnier mögen sich typische Beweglichkeiten in organischen Transistoren (μ_{FET}) auf der Basis amorpher Systeme zwischen 10^{-8} und 10^{-4} cm^2/Vs bewegen^[60]. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass man dabei auch Beweglichkeiten (μ_{FET}) im Bereich von $\sim 10^{-3}$ cm^2/Vs erreichen kann^[239, 241].

Im Gegensatz zu den amorphen Systemen sind die physikalischen Eigenschaften von Einkristallen anisotrop. In Einkristallen gibt es eine bevorzugte Raumrichtung für den Transport von Ladungen. Zudem darf angenommen werden, dass neben einem thermisch aktivierten Hoppingprozess noch ein kohärenter bandartiger Transport auftreten kann. Dabei berichtete Karl bereits 1984 von Beweglichkeiten (μ_{TOF}) von 400 cm^2/Vs bei 10K in Naphthalineinkristallen^[351]. Im Falle von Pentaceneinkristallen ist dies bei tiefen Temperaturen der dominierende Prozess. Bei Raumtemperatur hingegen werden typische Beweglichkeiten von nur einigen cm^2/Vs erreicht^{[127, 128]*}. Die Beweglichkeit in Einkristallen ist somit um mehrere Größenordnungen höher als die von amorphen Systemen.

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung von organischen Feldeffekttransistoren (s. Kap. 1.4) werden die Beweglichkeiten von Ladungsträgern in amorphen Systemen praktisch als nicht ausreichend angesehen^[60] (s. auch Kap. 5). Die technische Realisierung von organischen Transistoren auf der Basis von Einkristallen ist allerdings mit einem großen Aufwand verbunden. Polykristalline oder flüssigkristalline Systeme liegen bezüglich des Ordnungsgrades zwischen den beiden Extremen. Organische Transistoren auf dieser Basis sind technisch realisierbar.

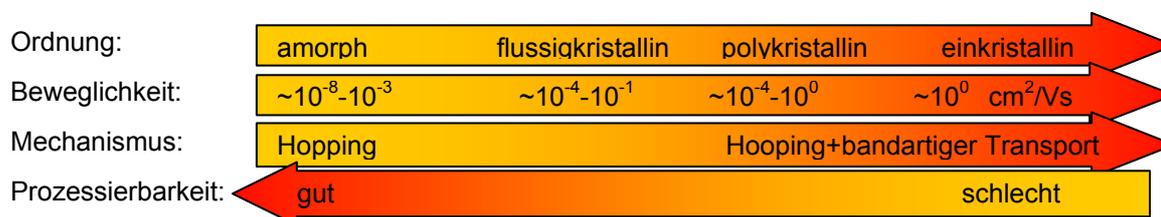


Abb.4.1 Schematische Darstellung von Ordnung und Beweglichkeit in org. Materialien

Eine theoretische Beschreibung, wie bei amorphen oder einkristallinen Systemen ist allerdings schwierig^[122]. Wie oben dargestellt ist die Beweglichkeit nicht einfach nur von der Morphologie abhängig. Eine bestimmte Vorzugsrichtung und die komplexen Verhältnisse beim Ladungstransport sind ausschlaggebend für die Effizienz des Devices^[122]. Vor diesem Hintergrund werden nun die gängigsten Materialien in organischen Transistoren vorgestellt.

4.1.2 Materialien in organischen Feldeffekttransistoren

Tatsächlich lassen sich - aus chemischer Sicht - die Materialien in effizienten organischen Transistoren auf wenige Strukturelemente reduzieren. Dennoch kann ein und dasselbe Material deutliche Unterschiede in der Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Um zu verstehen

*) Die zitierten Artikel stehen unter dem Verdacht der Irreführung der wissenschaftlichen Gesellschaft. Dabei werden u.a. (Teile der) Ergebnisse der Publikationen in Frage gestellt. Siehe hierzu den Kommissionsbericht unter: www.lucant.com/news_events/pdf/researchreview.pdf

wie dies zustande kommt, ist zunächst die Transportrichtung in einem org. Transistor dargestellt. Anschließend soll hervorgehoben werden, inwiefern die Ordnung Einfluss auf die Transistoreffizienz hat. Da die Morphologie von Substanzen prozesstechnisch gesteuert werden kann, erfolgt die Einteilung in niedermolekulare und polymere Substanzklassen.

Ein org. Transistor ist ein Halbleiterbauteil mit einer Dreielektrodenanordnung, nämlich Source, Drain und Gate (s. Abb. 4.2). Der organische Halbleiter befindet sich zwischen den Source und Drain-Elektroden. Von der Gate-Elektrode ist dieser durch eine Isolatorschicht getrennt. Legt man nun eine Spannung an der Drain-Elektrode an, wobei die Source-Elektrode geerdet ist, baut sich ein elektrisches Feld in Richtung Source-Drain auf. Elektrische Ladungen bewegen sich immer in Ausdehnungsrichtung des Feldes. Die Gate-Elektrode mag dabei als ein Schalter aufgefasst werden. Ohne angelegte Spannung an der Gate-Elektrode verhält sich die halbleitende Schicht wie ein Isolator (Off-Zustand). Bei angelegter Spannung werden zusätzlich Ladungen in die Halbleiterschicht induziert ^[229]. Die organische Schicht wird leitend (On-Zustand).

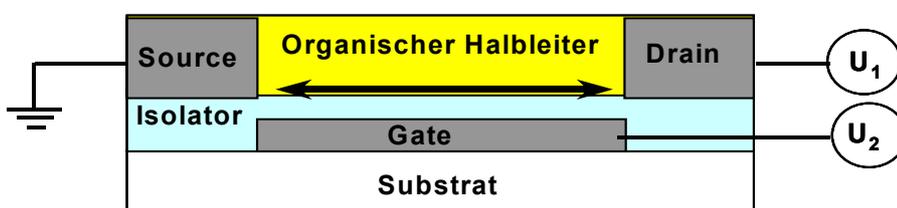


Abb.4.2 Schematischer Aufbau eines organischen Transistors; der Pfeil deutet die Richtung der Bewegung von Ladungsträgern an; der Ladungstransport findet v.a. an der Grenzfläche Isolator/Halbleiter statt (s. auch Kap. 1.4.3)

Das effizienteste Device erhält man dann, wenn ein geordnetes Material derart aufgebracht ist, dass sich die maximale Beweglichkeit in dem anisotropen Festkörper in Source-Drain-Richtung ergibt.

Transistoren aus niedermolekularen Verbindungen sind häufig polykristallin. Dabei werden in organischen Feldeffekttransistoren Acene als aktives Material verwendet. Eine gängige Verbindung hierbei ist das Pentacen. Die Beweglichkeiten variieren dabei vom amorphen Zustand bis hin zum Einkristall im Bereich von 10^{-8} - 10^0 cm^2/Vs ^[15]. Eine polykristalline Morphologie des Pentacens kann dabei entweder durch Aufdampfen von Pentacen oder Beschichten des Transistorsubstrates mit einem Precursorpentacen (s. Lit. ^[229]) und anschließender Konversion zum Pentacen erhalten werden. Die Transistorbeweglichkeiten aus Precursorpentacen erhaltenen Devices bewegen sich um $\sim 10^{-2}$ cm^2/Vs ^[229]. Transistoren aus aufgedampften Pentacenen erreichen Beweglichkeiten im Bereich von >1 cm^2/Vs ^[210, 221, 238, 359]. Daneben wurden Oligothiophene, insbesondere von Garnier und Horowitz ^[60, 228, 231], intensiv auf Transistoraktivität untersucht. Die gängigste Verbindung hier ist das Sexithiophen. Dabei zeigte sich, dass dessen Morphologie und damit die Beweglichkeit stark von den thermischen Bedingungen abhängig sind. Solche Verbindungen zeigen polymorphes Verhalten mit unterschiedlichen Kristallmodifikationen ^[360]. Dabei können Transistorbeweglichkeiten für das Sexithiophen von 2×10^{-3} cm^2/Vs (gleichförmige Kristallite) bis zu 3×10^{-1} cm^2/Vs (Einkristall) erhalten werden ^[60]. Wesentlich für eine hohe Beweglichkeit ist die Ausrichtung der Moleküle senkrecht zur Substratoberfläche ($2,5 \times 10^{-2}$ cm^2/Vs) anstelle einer parallelen Anordnung

($6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[60, 231]. Daraus resultiert eine effiziente π - π -Überlappung in Source-Drain-Richtung.

Neben den polykristallinen niedermolekularen Verbindungen sind auch flüssigkristalline Verbindungen, wie das α,ω -Dihexylsexithiophen bekannt. Dieses zeigt eine Beweglichkeit von $8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[60, 231]. Hierbei haben die Alkylketten einen wesentlichen Einfluss. Zum einen fördern diese aufgrund von Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen eine dichtere Packung der Sexithiopheneinheiten und eine weitreichende Ordnung, zum anderen richten sich die Moleküle auf, so dass wiederum eine senkrechte Orientierung zur Substratoberfläche vorliegt^[231].

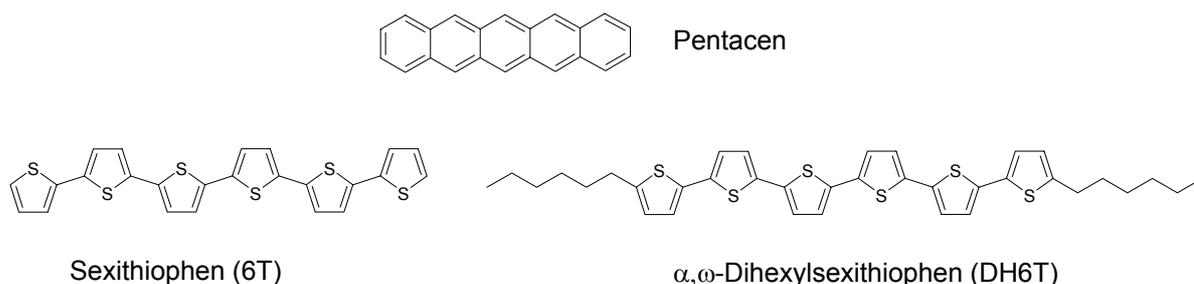


Abb. 4.3 Gängige konjugierte niedermolekulare Verbindungen für organische Transistoren

Neben den niedermolekularen Verbindungen werden auch halbleitenden Polymere als Material in organischen Feldeffekttransistoren verwendet. Die gängigsten Polymere weisen Thiophene als Strukturelement auf.

Das in organischen FETs zurzeit wohl am häufigsten eingesetzte Polymer ist das Poly(3-hexylthiophen) (P3HT). Insbesondere die Orientierung von regioregularen Poly(3-alkylthiophenen) ergibt effiziente Devices. Die Beweglichkeit variiert dabei von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis nahezu $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[71, 74, 76, 361, 362]. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, dass es sich um eine mikrokristalline Morphologie mit einer lamellenartigen Anordnung der Polyhexylthiophene handelt^[361]. Limitierend bezüglich des Ladungstransports sind zunächst die amorphen Bereiche, die die Ladungsträger in einer thermisch aktivierten Hoppingbewegung überwinden müssen. Des weiteren konnte aus winkelabhängigen Röntgenuntersuchungen festgestellt werden, dass es zwei Orientierungsmöglichkeiten im regioregularen Poly(3-hexylthiophen) gibt^[361]. Diese, in Abb. 4.4 schematisch dargestellten Anordnungen, sind zum einen eine senkrechte und zum anderen eine parallele Anordnung des konjugierten aromatischen Systems zum Substrat (Im Gegensatz zu den niedermolekularen Thiophenen 6T und DH6T, wo sich die Moleküllängsachse senkrecht zum Substrat ausrichtet, bleibt hier in beiden Fällen das Polymerrückgrat an sich in der Ebene des Substrates.).

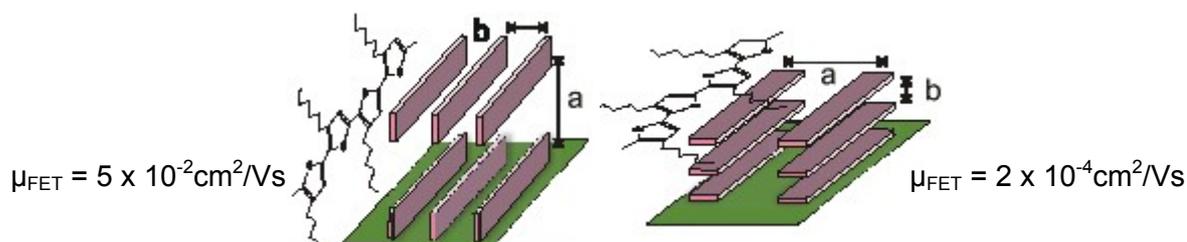


Abb.4.4 Orientierungsmöglichkeiten von regioregularen Poly(3-hexylthiophen); die Bewegungsrichtung der Ladungsträger erfolgt quer zum Substrat (s. Abb. 4.2)^[361]

Dabei zeigte sich, dass die Beweglichkeit im senkrecht angeordneten System (Abb. 4.4 links) aufgrund der günstigen π -Überlappung in Richtung Source-Drain eine um mehr als 2 Größenordnungen höhere Beweglichkeit aufweist als in Systemen mit parallel angeordneter Ausrichtung (Abb. 4.4 rechts). Im parallel geordneten System kommt erschwerend hinzu, dass die in Source-Drain-Richtung liegenden lamellenartigen Alkylketten wie eine Isolatorschicht wirken. Der transportbestimmende Faktor ist daher ein hoppingartiger Prozess^[363].

Die Art der Orientierung von Polyhexylthiophen ist von mehreren Faktoren abhängig: Zum einen zählt dazu der Grad der Regioregularität und zum anderen die Prozesstechnik (Spin Coating versus Casting)^[363]. Senkrechte Orientierung erhält man je höher Regioregularität des Polymeren und je langsamer das Prozessverfahren ist. Bei Castingprozessen verdampft das Lösungsmittel langsamer als bei Spincoatprozessen. Die günstigere (senkrechte) Anordnung ist daher auf eine zeitlich ermöglichte Relaxation zurückzuführen^[363]. Es ist daher verständlich, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels eine Rolle spielt. Filme, die unter der Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden, können die Beweglichkeit um zwei Größenordnungen beeinflussen^[63].

Des Weiteren fördern auch hier hydrophobisierte Oberflächen eine Alkylwechselwirkung mit dem Substrat und folglich die senkrechte Anordnung der Moleküle^[62, 74].

Daneben wurde auch Polythiophenvinyl (PTV) in organischen Transistoren eingesetzt. Dabei bestimmte man die max. Beweglichkeit zu $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^{[364]*)}. Die unterschiedlichen Beweglichkeiten wurden hier der Konjugationslänge des PTVs in Abhängigkeit von der Konversion des ursprünglichen Precursorpolymers zugeschrieben^[364]. Bezüglich der Morphologie dieses Thiophenpolymers ist bis dato wenig bekannt.

Interessanter ist das flüssigkristalline Fluorenbisthiophencopolymer F8T2. Hierbei konnten Beweglichkeit in organischen Transistoren von $0,01$ - $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden^[240]. Anders als beim mikrokristallinen P3HT bedarf es hier einer Orientierungsschicht, um effiziente F8T2-Transistoren zu erhalten. Im Falle einer solchen Monodomänenstruktur erhält man hohe Beweglichkeiten, falls das Polymerrückgrat parallel zur Source-Drain-Richtung ausgerichtet ist^[240]. Bei einer Orientierung senkrecht zur Source-Drain-Richtung verringert sich die Beweglichkeit um eine Größenordnung (1 - $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Dieses Verhältnis der Beweglichkeiten ist dabei ähnlich zu dem dichroitischen Verhältnis bzgl. der Absorption der Monodomänen (dichroitisches Verhältnis: Verhältnis der Intensitäten von parallel (0°) zu senkrecht (90°) absorbiertem oder emittiertem Licht). In Transistoren auf F8T2-Basis mit einer Multidomänenstruktur sind mit Beweglichkeiten mit 3 - $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um einen Faktor 2 - 3 größer als in senkrecht orientierten Domänen. Demnach spielen hier die Grenzflächen zwischen den Domänen eine untergeordnete Rolle im Gegensatz zu den Korngrenzen von polykristallinen Filmen^[240].

Anders als bei P3HT oder den o. g. niedermolekularen Verbindungen ist hier die Effizienz des Devices nicht auf eine effiziente π - π -Überlappung zwischen den Molekülen (intermolekularer Ladungstransport)^[361] zurückzuführen, sondern auf die hohe Beweglichkeit von Ladungsträgern entlang des Polymerrückgrates (intramolekularer Ladungstransport)^[240]. Im Falle des F8T2s sind die Hüpfprozesse zwischen den einzelnen Polymerketten (intermolekularer Ladungstransport) der limitierende Faktor für die Beweglichkeit^[240].

*) Diese Beweglichkeit konnte allerdings bis dato nicht reproduziert werden

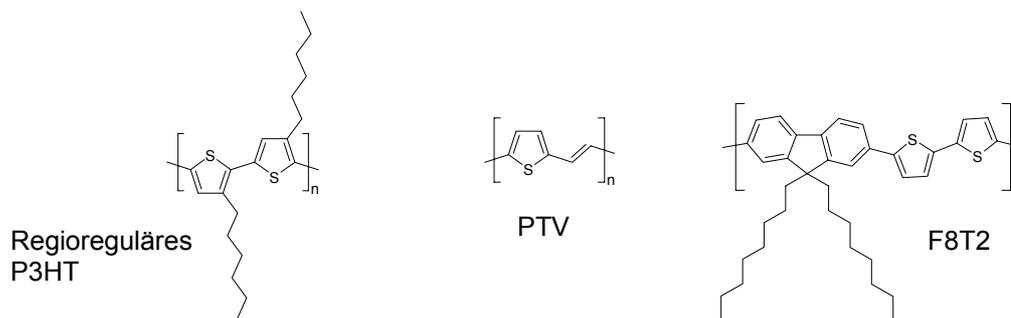


Abb. 4.5 Häufig in organischen Transistoren eingesetzte Polymere auf Thiophenbasis; P3HT: Poly(3-hexylthiophen), PTV: Poly(thiophenvinylene); F8T2: Poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophen)

Allgemein haben organische Transistoren auf der Basis von Thiophenderivaten den Nachteil, dass die Performance des Transistors sich an Luft verschlechtert. Dieses Phänomen wird dabei auf ein Sauerstoffdoping der halbleitenden Schicht zurückgeführt [63, 229, 365]. Nach Entfernung des Sauerstoffs im Vakuum kann man wiederum die ursprünglichen Transistorkennlinien [229] oder unter Umständen günstigere Kennlinien erhalten [365]. Der Vorgang sei demnach reversibel.

Daneben berichtet Siringhaus et. al. von einer augenscheinlichen Degradation selbst im Vakuum von Transistoren auf der Basis von Bis(dithienothiophen) [243].

Nach Bao et. al. neigen organische Materialien mit hochliegenden HOMO-Niveaus und geringen Bandlücken leicht zur Photooxidation und daher zur Degradation des Devices [366]. I.V. zu solchen Materialien sei das niedermolekulare 5,5'-Bis(fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen für mindestens 2 Monate an Luft und unter permanenter Lichteinstrahlung lagerstabil [366]. Diese mikrokristalline Verbindung (s. Abb. 4.6) besitzt dabei eine Transistorbeweglichkeit von 0,02-0,03 cm²/Vs bei Raumtemperatur [366]. Alkylierung der endständigen 7-Positionen der Fluorene hat dabei keinen Einfluss auf die Beweglichkeit. Dagegen verringert die Alkylierung in der 9-Position des Fluorens die Beweglichkeit um mindestens eine Größenordnung [367].

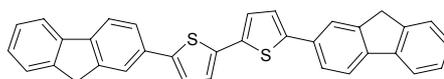


Abb.4.6 Struktur von 5,5'-Bis(fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen [366]

4.2 Anforderungsprofil der Zielmoleküle

Nach dem oben gesagten sollen die Zielmoleküle, welche als aktives Material in organischen Transistoren eingesetzt werden sollen, unter folgenden Aspekten synthetisiert werden:

Sie sollen luft- und lagerstabile Verbindungen sein. Denn organische Transistoren, die in einem low-performance Bereich eingesetzt werden sollen, dürfen material-, aber v.a. prozesstechnisch nicht kostenintensiv sein. Aufwendige Verkapselungstechniken können daher nicht zum Einsatz kommen. Die energetischen Niveaus sollen angepasst sein. Dies beinhaltet sowohl eine Angleichung des HOMO-Niveaus an das Elektrodenmaterial, wie Gold oder PEDOT. Injektionsbarrieren sollen dabei minimiert werden. Nach dem o. g. wird aber auch

die Stabilität der Verbindung von energetischen Lagen beeinflusst. Als wesentliches Feature, soll das Material eine höhere morphologische Ordnung aufweisen, wodurch bessere Beweglichkeiten erreicht werden sollen.

Flüssigkristalle mögen unter Umständen gegenüber mikrokristallinen Verbindungen in elektronischen Dünnschichtbauteilen den Vorteil der leichteren

- Filmbildung: mikrokristalline Systeme können hohe Oberflächenrauigkeiten aufgrund von Kristallitwachstum und Massentransport zwischen Kristalliten besitzen; letzteres kann zur starken Filminhomogenitäten mit Filmunterberechnung führen; Coatingprozesse führen meist zu homogenen und gleichförmigen Filmen
- Filmstabilität: polykristalline Systeme mit Korngrenzen sind häufig stark brüchig; Filmhomogenität in spannungsfreien nichtkristallinen Systemen führt zu dem flexibleren Film
- Prozessierbarkeit: niedermolekulare, mikrokristalline Systeme werden zumeist aufgedampft oder via Precursormaterialien auf das Substrat gebracht; dagegen können Polymere mit teilkristalliner Morphologie, wie das P3HT, oder niedermolekulare und polymere flüssigkristalline Systeme mit Coatingprozesse aufgebracht werden.

Der Orientierungsgrad, aber v.a. die Ausrichtung ist in mikrokristallinen Systemen nur bedingt steuerbar. Zwar ist der Orientierungsgrad innerhalb eines Kristallits hoch, die Ausrichtung der einzelnen Kristallite ist i.a. aber statistisch verteilt. Der Orientierungsgrad in flüssigkristallinen Systemen ist durch Temperprozesse in der flüssigkristalline Phase beeinflussbar. Die Ausrichtung der konjugierten Einheiten auf einer Substanoberfläche ist durch Orientierungsschichten steuerbar. Dabei kann man anstelle einer statistischen Multidomänenstruktur nur eine Monodomäne mit gezielter Ausrichtung und Anordnung der Moleküle erhalten. Konzeptionell sollen die Verbindungen anstelle einer mikrokristallinen Morphologie flüssigkristalline Phasen aufweisen.

Wie oben erwähnt, kommen sowohl niedermolekulare als auch polymere flüssigkristalline Systeme zum Einsatz. Der Orientierungsgrad in flüssigkristallinen Systemen kann durch Temperprozesse gesteuert werden. Eine zeitlich zunehmende Orientierung in einer flüssigkristallinen Phase wird dabei von der Viskosität des Systems beeinflusst, so dass die typischerweise stark viskoelastischen ‚Polymerschmelzen‘ i. G. zu den niedrigviskosen niedermolekularen Verbindungen schlechter orientierbar sind. Daneben sind auch die Unterschiede zwischen Polymeren und niedermolekularen Verbindungen wie z.B. Verteilung von physikalischen Eigenschaften und Endgruppenproblematik, wie in Kap.3, diskutiert zu berücksichtigen. Niedermolekulare, flüssigkristalline Systeme erhalten daher den Vorzug gegenüber polymeren Verbindungen.

Ein typischer organischer Transistor ist ein Festkörperbauteil. Soll daher ein Material verwendet werden, welches eine flüssigkristalline Ordnung aufweist, so muss der momentane morphologische Zustand der flüssigkristallinen Phase in einer gleichwertigen festen Phase fixiert werden.

Dazu können die zwei folgenden Konzepte bedacht werden.

a) Prinzipiell ist es möglich eine flüssigkristalline Phase so zu unterkühlen (ohne dass eine Rekristallisation oder ein weiterer Phasenübergang auftritt), bis diese durch Unterschreiten

eines Glasübergangs bei einer Glasübergangstemperatur einen Festzustand erreicht. Dabei bleibt der momentane flüssigkristalline, anisotrope Charakter erhalten^[368, 369]. Dieses thermische Verhalten wird zur Orientierung und dem Einfrieren des nematischen Zustandes bei konjugierten Polymeren wie dem Polydioctylfluoren PFO^[348, 349] oder dem Polyfluorenbisthiophencopolymer F8TB^[240, 370] ausgenutzt. Dies ist dabei nicht nur auf Polymere beschränkt. Die flüssigkristalline Phase einer niedermolekularen Substanz kann ebenso durch Unterkühlung unter den Glasübergang eingefroren werden. Zu beachten gilt, dass die Glasübergangstemperatur so hoch liegen muss, dass bei Raumtemperatur eine mögliche Änderung des morphologischen Zustandes aufgrund von Relaxationsprozessen, wie z.B. eine Kristallisation, unterbunden wird. Der Zusammenhang zwischen dem Erreichen eines Glasüberganges, die Höhe der Glasübergangstemperatur und die hinreichend morphologische Stabilität unterhalb der Glasübergangstemperatur ist dabei ähnlich wie bei den organischen Gläsern ausgeführt (s. Kap. 3). Um eine feste anisotrope Phase von niedermolekularen Verbindungen zu erhalten sind diese Parameter in vergleichbarer Weise essentiell.

b) Eine weitere Möglichkeit liegt in der permanenten Fixierung der flüssigkristallinen Phase. Dies gelingt mittels einer chemischen Vernetzungsreaktion im geordneten flüssigkristallinen Phasenbereich. Bei einer hinreichend schnellen Reaktion wird ebenfalls aus dem momentanen anisotropen fluiden Zustand ein äquivalenter fester Zustand erhalten^[371]. Niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen, welche eine permanente Fixierung einer geordneten Phase durch chemische Reaktion erlauben werden, als Reaktivmesogene bezeichnet. Nachfolgend werden die wesentlichen Eigenschaften solcher Reaktivmesogene vorgestellt.

4.2.1 Reaktivmesogene

Unter Reaktivmesogene versteht man wohldefinierte niedermolekulare oder oligomere flüssigkristalline Verbindungen mit vernetzbaren Gruppen, deren momentaner morphologischer Zustand durch Polymerisation permanent in ein Netzwerk fixiert werden kann. Reaktivmesogene sind demnach eine Unterklasse der Flüssigkristalle.

Der Durchbruch der Flüssigkristalle liegt den heutzutage gängigen Flüssigkristalldisplays zugrunde. Zur Visualisierung von Bildern bedarf es der Schaltung eines jeden einzelnen Pixels. Dies gelingt mit niedrigviskosen Systemen. Daher kommen niedermolekulare Verbindungen zum Einsatz.

Dennoch sind aufgrund ihrer anisotropen Eigenschaften feste Phasen von flüssigkristallinen Verbindungen von Interesse. Insbesondere die optischen Eigenschaften der cholesterischen Phasen ermöglichen eine Reihe interessanter Anwendungen, wie z.B. als Effektpigmente^[372, 373] oder Breitbandpolarisatoren^[374].

Zwar war die Polymerisation von monofunktionellen niedermolekularen Flüssigkristallen bereits längere Zeit bekannt, allerdings konnte Phasenänderung und Phasenseparation während der Polymerisation beobachtet werden. D.h. die optischen Eigenschaften der Polymere sind nicht mehr mit denen der Monomere vergleichbar.

Die Verwendung von bifunktionellen polymerisierbaren Flüssigkristallen, wie von Broer vorgestellt^[375, 376], ermöglichte eine thermische oder photochemische Fixierung der flüssigkristallinen Phase des Monomers. Eine solche Verbindung ist demnach zu den Reaktivmesogenen zu zählen. In unserer Arbeitsgruppe wurden derartige Reaktivmesogene von K. Kürschner^[372] und T. Pfeuffer^[373] weiterentwickelt (Abb. 4.7).

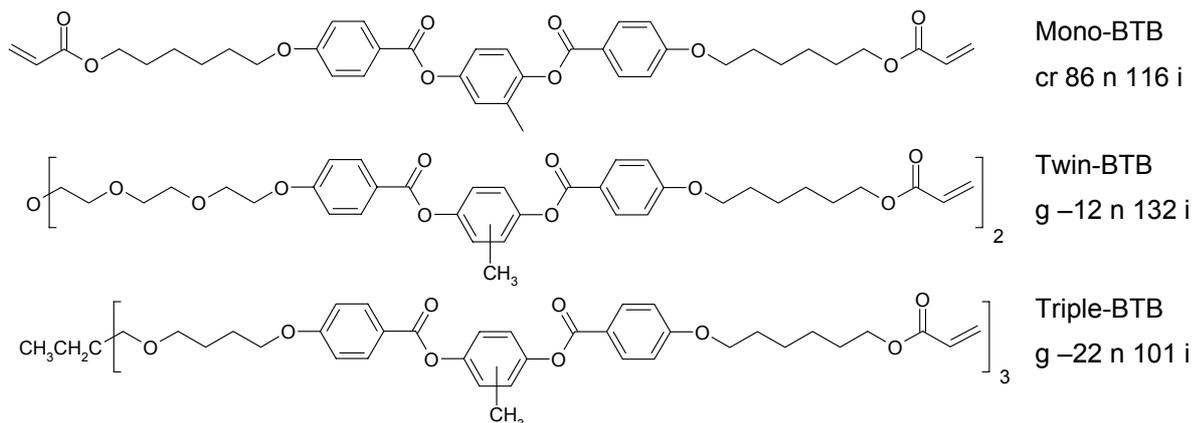


Abb. 4.7 Beispiele nematischer Reaktivmesogene ^[371-373] und deren Phasenverhalten; cr: kristallin, g: Glasübergang, n: nematisch, i: isotrop

Aus den obigen Beispielen (Abb. 4.7) sollen nun folgende und im Hinblick auf diese Arbeit relevante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden. Während das Mono-BTB zunächst bei 86°C schmilzt zeigen sowohl das Twin- als auch das Tripel-Molekül einen Glasübergang unterhalb von Raumtemperatur. D.h. die Tendenz zur Unterkühlung einer flüssigkristallinen Phase steigt mit dem Molekulargewicht. Die Stabilität der Phase, was bedeutet, dass keine Phasenänderung während Lagerung auftritt, ist mit der Struktur aber auch mit der Größe des Moleküls verknüpft. So ist das Twinmolekül für 6h und das Tripelmolekül über 9 Monate lagerstabil ohne zu rekristallisieren ^[377]. Wesentlich ist, dass die effektive Breite der flüssigkristallinen Phase im Falle des Twins und des Tripelmoleküls weitaus breiter als für die Monoverbindung ist. Dabei wird eine flexiblere Wahl der Polymerisationstemperatur ermöglicht, ohne dass Rekristallisation befürchtet werden muss.

4.2.1.1 Vorteile der photochemischen Fixierung

Reaktivmesogene können - wie in der Polymerchemie üblich - mit unterschiedlichen Initiatorsystemen polymerisiert werden. Dabei hat die Polymerisation von Reaktivmesogenen unter Verwendung von Photoinitiatoren und Licht eine Reihe von Vorteilen gegenüber einer thermisch initiierten Polymerisation.

Unter Verwendung von Photoinitiatoren kann das System nahezu unabhängig von der Temperatur innerhalb des flüssigkristallinen Phasenbereichs polymerisiert werden ^[378]. Limitierend ist allerdings die Viskosität. Diese ist bei moderaten Temperaturen (Raumtemperatur) hoch, was einen ‚vollständigen‘ Umsatz verhindert.

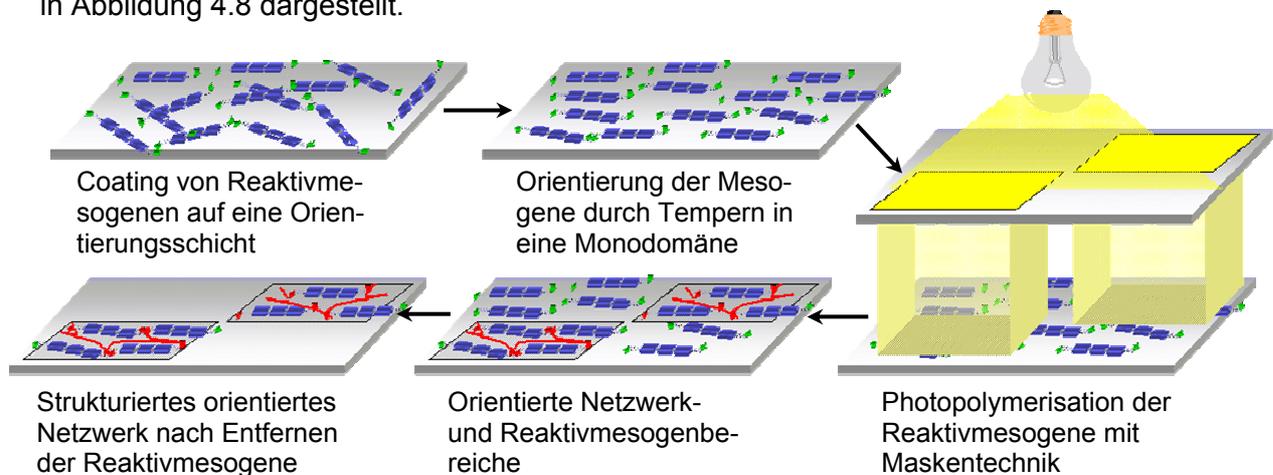
Die freie Temperaturwahl ermöglicht aber auch eine Orientierung der Reaktivmesogene durch Temperprozesse in einem Bereich, in dem eine thermische Initiierung vermieden werden kann.

Die photochemische Polymerisation, z.B. von Acrylaten, ist zudem sehr schnell. Hohe Umsätze werden in dünnen Filmen bereits nach wenigen Sekunden erreicht. Dies verhindert eine Reorganisation der Mesogene bzw. Phasenseparation, so dass der momentane morphologische Zustand eingefroren wird ^[371].

Im Gegensatz zur thermischen Polymerisation, bei der i.a. das gesamte Substrat geheizt wird, kann die photochemische Polymerisation lokal initiiert werden. Dabei können durch

Maskentechnik sehr feine Strukturen erhalten werden. Das Material verhält sich dabei wie ein Negativresist.

Das prozesstechnische Prinzip von Orientierung und photolithographischer Strukturierung ist in Abbildung 4.8 dargestellt.



4.8 Prinzip der Orientierung und Photostrukturierung von Reaktivmesogenen

Die Strukturierung des aktiven Materials eines organischen Transistors ist ein sehr wichtiger Aspekt zur Herstellung komplexer integrierter Schaltkreise.

4.2.1.2 Konjugierte Reaktivmesogene

Die in Abb. 4.7. dargestellten Reaktivmesogene sind allerdings nicht für elektronische Bauteile geeignet. Solche Verbindungen transportieren keine Ladungen. Benötigt werden daher neben der flüssigkristallinen Phase eine hinreichende Konjugation innerhalb des Moleküls, sowie geeignete elektronische Niveaus. In Abb. 4.9 ist ein solches Reaktivmesogen schematisch dargestellt.

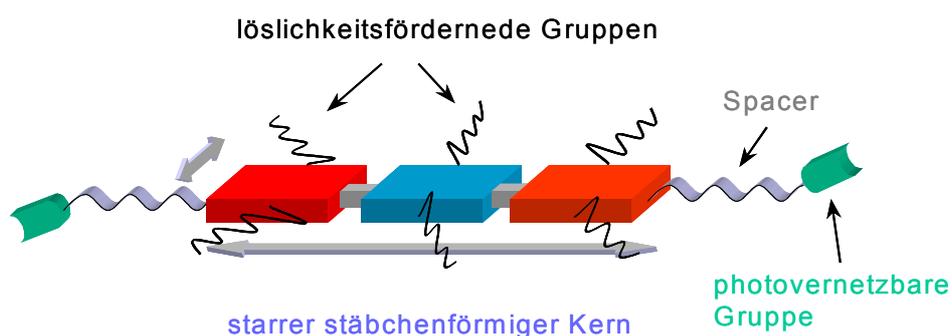


Abb. 4.9 Allgemeines Materialdesign von Reaktivmesogenen

Dabei gilt es drei wesentliche Aspekte zu beachten:

- das stäbchenförmige konjugierte Mesogen
- die Alkylsubstitution und
- die photovernetzbaren Gruppen

Konjugiertes Mesogen:

Die Basis ist ein starrer stäbchenförmiger Kern, der das eigentliche Mesogen (flüssigkristalline Einheit) bildet. Im Sinne der Konjugation bedarf es paraverknüpfter Strukturen und gegebenenfalls eine Berücksichtigung elektronenreicher Heteroatome. Bezüglich des Mesogens muss auf eine hinreichend lange und wenig verzweigte Grundstruktur Wert gelegt werden. Nach Florys Gittertheorie wird ein Längen-Breitenverhältnis von mindestens 6,4 benötigt ^[379, 380].

Alkylsubstitution:

Betrachtet man klassisch konjugierte Einheiten, wie das Sexiphenyl, so ist dieses zwar linear und konjugiert, allerdings weist es auch einen stark kristallinen Charakter mit hohen Übergangstemperaturen und einer geringen Löslichkeit auf ^[94]. Das Einführen von Alkylsubstituenten hat Einfluss auf die Löslichkeit, homogene Filmbildung, aber auch auf das Phasenverhalten und die Phasenübergangstemperaturen. Allerdings hat sich gezeigt, dass Alkylsubstitution bei Polyparaphenylen eine zunehmende Verdrillung der Aromaten hervorruft. Die Konjugation wird erheblich verringert oder sogar total unterbunden.

Photovernetzbare Gruppen:

Schließlich bedarf es der Einführung von mindestens zwei funktionellen photovernetzbaren Gruppen. Diese sind über flexible Abstandshalter (Spacer) mit dem Mesogen verbunden. Damit soll eine Verdrillung des Mesogens (aus der Orientierungsrichtung) während der Polymerisation, was mit einer Verringerung des Orientierungsgrades verbunden ist, vermieden werden.

Bis dato ist vergleichsweise wenig über flüssigkristalline, konjugierte Reaktivmesogene bekannt.

Bacher et. al. Beschrieb dabei die Synthese und Orientierung von photovernetzbaren Oligophenylvinylenen ^[381] und Conteret et. al. mit der Orientierung und Vernetzung von einem Reaktivmesogen auf der Basis eines 2,7-Bis[5-(phenyl)-thien-2-yl]fluorens ^[382]. Daneben wurden insbesondere in unserer Arbeitsgruppe von M. Jandke und H. Thiem konjugierte Reaktivmesogene hergestellt. Die Arbeiten umfassten die Synthese von Mesogenen auf der Basis von konjugierten Oligofluorenen, sowie deren Orientierung zu einer Monodomäne auf Substraten ^[90, 383].

Ein Reaktivmesogen auf Fluorenbasis mit einer breiten nematischen Phase ist in Abb. 4.10 dargestellt. Das dargestellte Quinquefluorenderivat besitzt einen Glasübergang bei -10°C sowie einen Klärpunkt bei 123°C ^[90, 384].

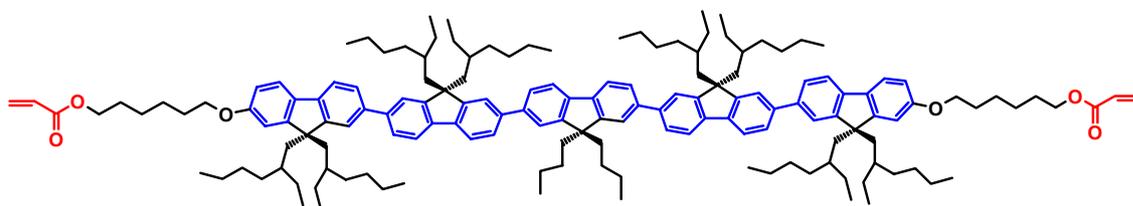


Abb. 4.10 Pentameres, 2,7-verknüpftes Fluorenderivat mit Bisacrylatendgruppen (Reaktivmesogen). Der T_g liegt bei -10°C und der Klärpunkt der nematischen Phase bei 123°C

Eine derartige Verbindung ist - wie später gezeigt wird - aus verschiedenen Gründen nicht für den Einsatz in organischen Transistoren geeignet. Solche Reaktivmesogene wurden als blaue Emittler für OLEDs zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht konzipiert ^[90, 383, 384].

An dieser Stelle wird zunächst das Phasenverhalten bzgl. der Orientierbarkeit von Reaktivmesogenen erläutert.

Die Phasenübergänge von Reaktivmesogenen befinden sich in einem moderaten Temperaturbereich (s. o.) und sind auch häufig durch Alkylsubstitution einstellbar. Für Reaktivmesogene sind die niedrigen Klärtemperaturen auch nötig, um vorzeitige Polymerisation durch thermische Initiierung zu vermeiden. Niedrige Glasübergangstemperaturen haben den Vorteil der leichteren Verarbeitbarkeit und der besseren Filmbildung. Materialien mit hohen Glasübergangstemperaturen führen zu brüchigeren Filmen.

Daneben ermöglichen die niedrigen Klärpunkte Temperprozesse zur Orientierung bei moderaten Temperaturen ($\sim 100^\circ\text{C}$; s. o.). Der Vergleich zu den konjugierten Polymeren – hier Polyfluoren oder Polyfluorencopolymere – zeigt, dass eine isotrope Phase aufgrund der hohen Klärtemperaturen nicht immer erreicht wird. Im Falle des Poly(9,9-dioctylfluorens) werden dünne Schichten bei ca. 200°C unter Sauerstoffausschluss getempert^[349], um Oxidation der 9-Position zu vermeiden (s. dazu Kap. 3.6.4). Im Falle des Fluorenbithiophenpolymers F8T2 (s. Abb. 4.5) wird dabei sogar bei $275\text{--}285^\circ\text{C}$ für 1-15min getempert^[240, 370]. Derart hohe Temperaturen werden benötigt, um eine Kristallisation der verschiedenen Polymere zu vermeiden. Zudem ist die hohe Viskosität von Polymeren ungünstig bei der Orientierung zu einer Monodomäne. Die typische niedrigere Viskosität oberhalb der Glasübergangstemperatur der niedermolekularen Nematene im Vergleich zu Polymeren bewirkt eine schnellere und effektivere Ausrichtung der Moleküle. Effekte, die bei Polymeren aus entropischen Gründen (Knäuelcharakter) hervorgerufen werden, können dabei vermieden werden.

Die Orientierung von solchen Oligofluorenen zu einer Monodomäne bedarf einer Orientierungsschicht, wie beispielsweise geriebene Polyimidschichten^[90, 384] oder Photoorientierungsschichten^[382, 383]. Anschließendes Tempern der Fluorene auf solchen Schichten kurz unterhalb des Klärpunktes und Abschrecken führt zu einer orientierten Monodomäne^[90, 383, 384].

Dabei kann ein dichroitisches Verhältnis bzgl. der Emission (Quotient der Lichtintensitäten parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung: I_{\parallel}/I_{\perp}) von mehr als 20 in der Photolumineszenz erhalten werden^[385].

4.2.2 Materialauswahl

Bezüglich des Anforderungsprofils, wie in 4.2 dargestellt, und dem Hintergrund der bekannten Reaktivmesogenen auf Fluorenbasis (Kap.4.2.1.2) wird nun das Materialkonzept vorgestellt.

Im Zuge von Transistoruntersuchungen bei Phillips in Eindhoven haben sich amorphe Terfluorene, aber auch flüssigkristalline Quinquefluorene (s. Abb. 4.10) als ineffektiv herausgestellt. Dies liegt v.a. an den relativ niedrigen HOMO-Niveaus von schätzungsweise -5.8 eV bis -6.0 eV . Bezüglich der Austrittsarbeit von Gold von -5.3 eV , welches hier als Elektrodenmaterial verwendet wird, ergibt dies eine Barriere von mehr als 0.5 eV . Dabei konnte erst nach Anlegen von einer Source-Spannung von 20 V eine Transistoraktivität festgestellt werden. Des Weiteren gilt zu beachten, dass i.a. reine Fluorene keine exzellenten Lochleiter sind. Daher waren die bestimmten Transistorbeweglichkeiten gering.

Konzeptionell sollen dabei unter Erhalt der starren, stäbchenförmigen Kernstruktur weitere elektronenreichere, konjugierte Bausteine als nur der Fluorengrundkörper zum Einsatz kommen. Von den verschiedenen Polyfluorenen ist bekannt, dass neben dem Copolymeren mit Bisthiopheneinheiten auch Copolymere mit aromatischen Aminen hohe Lochbeweglichkeiten besitzen ^[386]. Durch geschickte Copolymerisation kann demnach die Lage des HOMO-Niveaus als auch die intrinsische Löcherbeweglichkeit gesteuert werden ^[386]. Aufgrund einer möglichen Instabilität von Thiophenen haben wir uns daher für elektronenreiche aromatische Amineinheiten entschieden. Aromatische Amine werden seit langer Zeit unverkapselt aufgrund ihrer Stabilität und der effizienten Löchertransportierenden Eigenschaften in Photoleitertrommeln eingesetzt ^[65, 137].

Die Struktur und die Art der Verknüpfung der aromatischen Aminbausteine sind essentiell für das Ausbilden einer flüssigkristallinen Phase.

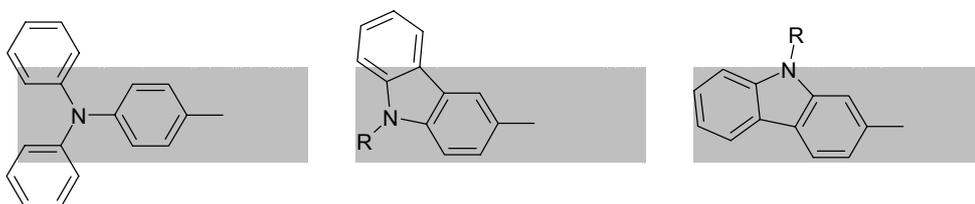


Abb. 4.11 Verschiedene aromatische Aminbausteine: *N,N*-Diphenylaminophenyl, Carbazol-3-yl und Carbazol-2-yl; die Umrandung soll die Überlappung dieser konjugierten Einheit mit einer weiteren linearen starren Einheit (Mesogen) symbolisieren

Hierzu kommen Bausteine auf der Basis von Triphenylamin, 3-verknüpften Carbazolen und 2-verknüpften Carbazolen in Frage.

Triphenylamine haben aufgrund ihrer trigonal symmetrischen Struktur keinen stäbchenförmigen Charakter und sind aufgrund der Stickstoffinversion vergleichsweise flexibel. Triphenylamine sind daher als Mesogenbausteine ungeeignet. Carbazole sind im Vergleich zu Triphenylaminen die anisometrischeren und steiferen Verbindungen. Carbazole, die in 3-Position verknüpft werden, führen allerdings zu gewinkelten Strukturen. Konjugierte Verbindungen auf solcher Basis sind eher nicht flüssigkristallin. Ein 2-verknüpftes Carbazol sollte aufgrund desselben Verknüpfungsmusters wie in reinen Fluorenoligomeren zu flüssigkristallinen Phasen führen.

Zur Verdeutlichung wurden semiquantenmechanische Kalkulationen (MSI CERIOUS 3.5 mit MOPAC (AM1)-Kalkulation) an Modellverbindungen mit verschiedenen verknüpften Carbazolen durchgeführt.

In Abb. 4.12 sind die Strukturen von 2,7-Bis-[9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-di(*n*-butyl)-fluoren und 2,7-Bis-[9-ethyl-6-methoxycarbazol-3-yl]-9,9-di(*n*-butyl)-fluoren dargestellt. Diese zeigen, dass das aromatische Gerüst bei einem 3-verknüpften Carbazol eher eine bananenförmige Struktur aufweist. Im Falle des 2-verknüpften Carbazols erhält man zwar eine verdrillte, aber weitestgehend lineare Struktur. Eine flüssigkristalline Phase ist daher nur bei letzteren zu erwarten.

Die beim Modelling erhaltenen Gasphasenstrukturen dienen lediglich als Anhaltspunkt. Es können keine Aussagen über das tatsächliche Festkörperverhalten (Verdrillungswinkel zwischen den Fluorenen/Carbazolen und Alkylkettenausrichtung) erhalten werden.

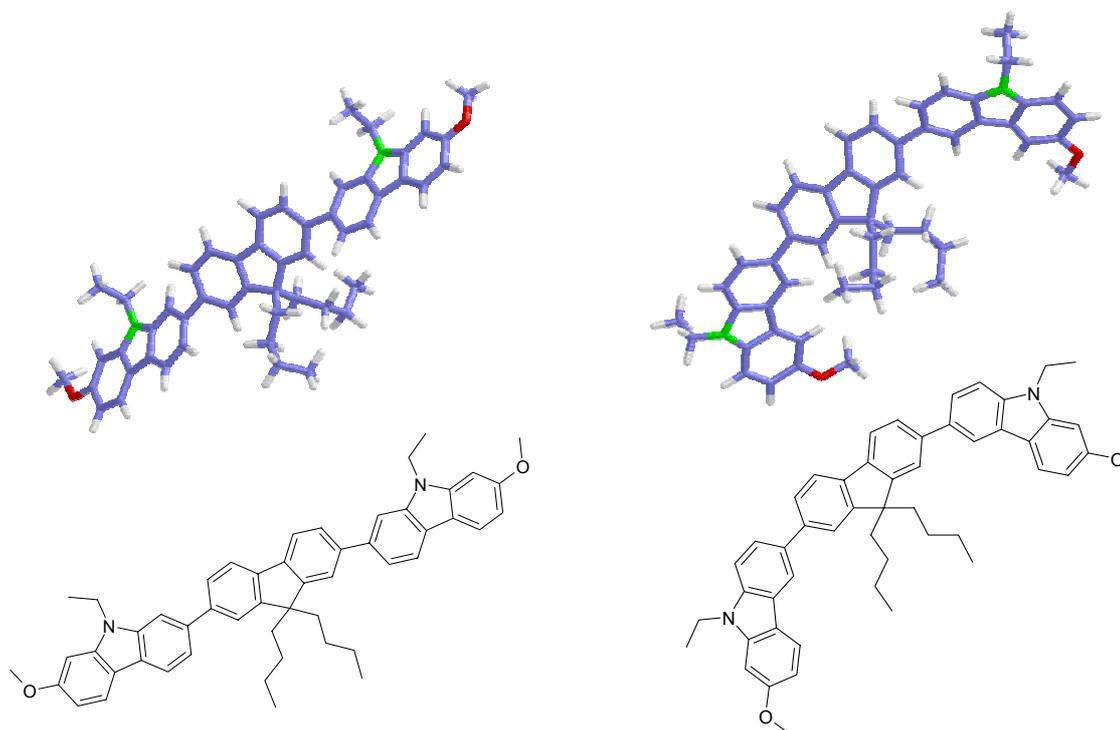


Abb.4.12 Computergestütztes Modelling (MOPAC (AM1)-Kalkulation) von Bis(methoxycarbazoly)fluorenen mit 2- oder 3-verknüpften Carbazolen

Der Aufbau solcher aromatischer trimerer Moleküle mit Fluoren- und Carbazolbausteinen bedingt eine Aryl-Aryl-Kupplung. Die effiziente Synthese von wohldefinierten Verbindungen mit unterschiedlichen aromatischen Bausteinen bedingt einen so genannten Kreuzkupplungsschritt. Die einzelnen Kupplungsreaktionen wurden bereits in Kap.3.3 ausführlich dargestellt.

Der Aufbau eines Reaktivmesogenes bedarf allerdings zusätzlich effizienterer Synthesemethoden. Das in Abb. 4.10 dargestellte Fluoren-Reaktivmesogen wird in einer komplexen neunstufigen Synthese hergestellt. Dabei beträgt allein die Gesamtausbeute der letzten drei Stufen nur 3% (Kupplung zum Mesogen und Einführung der photopolymerisierbaren Gruppen) ^[90]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer effizienten Synthesestrategie, die in hohen Ausbeuten zu verschiedenen flüssigkristallinen Verbindungen führt.

4.3 Trimere Modellverbindungen

4.3.1 Synthese von linearen Verbindungen

Um die Simulationsergebnisse zu verifizieren, wurde eine Reihe von Modellverbindungen synthetisiert. Dazu wurden trimere Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen dargestellt. Sie unterscheiden sich in der Anordnung der Bausteine sowie im Verknüpfungsmuster.

Der Zugang zu solchen Trimeren ist ähnlich zu den bereits in Kap.3.4 beschriebenen Reaktionen. Dies beinhaltet den Aufbau des aromatischen Kerns, Alkylierung, Boronsäureesterherstellung und Suzukikreuzkupplung. Als funktionalisierte aromatische Kerne kamen 2-Brom-,

3-Brom-, 2,7-Dibrom- und 3,6-Dibromcarbazole, sowie 2-Brom- und 2,7-Dibromfluorene zum Einsatz. Während die 2- bzw. 2,7-funktionalisierten Fluorene ^[302, 311] und die 3- bzw. 3,6-funktionalisierten Carbazole ^[306, 387] durch Bromierung zugänglich sind, bedarf es bei den 2- bzw. 2,7-funktionalisierten Carbazolen eines kompletten Kernaufbaus (vgl. Kap. 3.4.1). Die Herstellung von 2-Bromcarbazolen wurde bereits beschrieben (s. Abb. 3.9) und erfolgte durch Ringschlussreaktion von einem 2-Nitrobiphenylderivat zum Carbazol. Die Darstellung von 2,7-Dibromcarbazol ist komplexer und ist in der Diplomarbeit von M. Sonntag ausführlich beschrieben (s. Abb. 4.13) ^[307]. Sie erfolgte in Anlehnung an die Synthese von 2,7-difunktionalisierten Carbazolen nach Leclerc ^[388]. Die Modifizierung verringerte den Syntheseweg um eine Stufe und ermöglichte höhere Ausbeuten. Dabei wird zunächst in einer symmetrischen Ullmannreaktion 1,4-Dibrom-2-nitrobenzol mit aktiviertem Kupfer zu 4,4'-Dibrom-2,2'-nitrobiphenyl gekuppelt. Die beiden Nitrogruppen werden mit Zinn in salzsaurer Lösung zu den entsprechenden Aminen reduziert und schließlich erfolgt der Ringschluss zum 2,7-Dibromcarbazol mit Phosphorsäure ^[389].

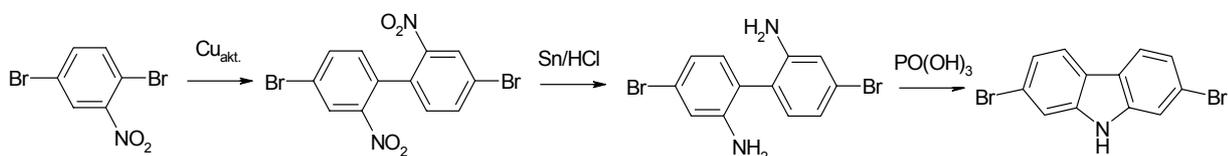


Abb. 4.13 Synthese von 2,7-Dibromcarbazol (nach ^[307])

Die Alkylierung der entsprechenden Carbazole und Fluorene in der 9-Position erfolgte, wie bereits in Kap.3.4.1 für die monofunktionalisierten Verbindungen beschrieben. Im Falle der Carbazole ist die bequemste Variante die Abstraktion des Protons mittels KOH in Aceton unter Phasentransferkatalyse und Umsetzung mit einem Alkylbromid ^[315]. 9-Alkylierte Fluorene sind leicht durch Umsetzung eines Fluorens mit einem Alkylbromid in einem Zweiphasensystem aus wässriger NaOH und DMSO zugänglich ^[67]. Phasentransferkatalysatoren beschleunigen die Umsetzung. Hierbei gilt zu beachten, dass das 2,7-Dibromfluoren im Vergleich zum 2-Monobromfluoren schlechter löslich in der polaren organischen Phase ist. Zur vollständigen Umsetzung bedarf es einer längeren Reaktionsdauer.

Die Umsetzung der Bromverbindungen zu den entsprechenden Boronsäureestern gelingt, wie dies bereits in Kap. 3.4.1 beschrieben wurde. Dabei erfolgt die Abstraktion des Bromids bei tiefen Temperaturen mittels n-BuLi. Bei anschließender Umsetzung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan erhält man die entsprechende Borolanylverbindung ^[90, 311]. Exakte Temperaturkontrolle vermindert Nebenreaktionen (s. Kap. 3.4.1), so dass die Monoboronsäureester in guten Ausbeuten erhalten werden können (s. auch Tab 3.2).

Die Ausbeuten an Diborolanylderivaten sind naturgemäß geringer. Dabei tritt am häufigsten eine nichtvollständige Umsetzung der Bromkomponente (7-Monobrom-2-monoborolanyl-Verbindung) in Erscheinung. Sie resultiert aus der schwierigeren Bildung der zugleich instabileren dilitiierten Zwischenstufe. Eine weitere, typische Nebenreaktion ist die Substitution von funktionellen Gruppen mit einem Proton, so dass man zudem Fluoren, Monobromfluoren und Monoborolanylfluoren erhalten kann. Die Ausbeuten betragen typischerweise ~70%.

Der wesentliche Schritt zur Herstellung der trimeren Modellverbindungen ist eine Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion von Brom- mit Borolanylkomponenten.

Prinzipiell ist klar, dass allein bei einer Verbindung aus drei Bausteinen durch Linearkombination aller verschiedenen Bausteine eine Vielzahl an Modellverbindungen möglich wäre. Die Vielfalt beruht im Wesentlichen auf der Abfolge der aromatischen Bausteine (Fluoren-Carbazol) und dem variablen Verknüpfungsmuster, welches auf die Position der funktionellen Gruppen (2 und 2,7 sowie 3 und 3,6) in den einzelnen Bausteinen zurückzuführen ist. Die in dieser Arbeit synthetisierten Modellverbindungen sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die hergestellten Trimere sind symmetrisch und besitzen eine Spiegelebene senkrecht zur Moleküllängsachse durch die 9-Position des mittleren aromatischen Bausteins.

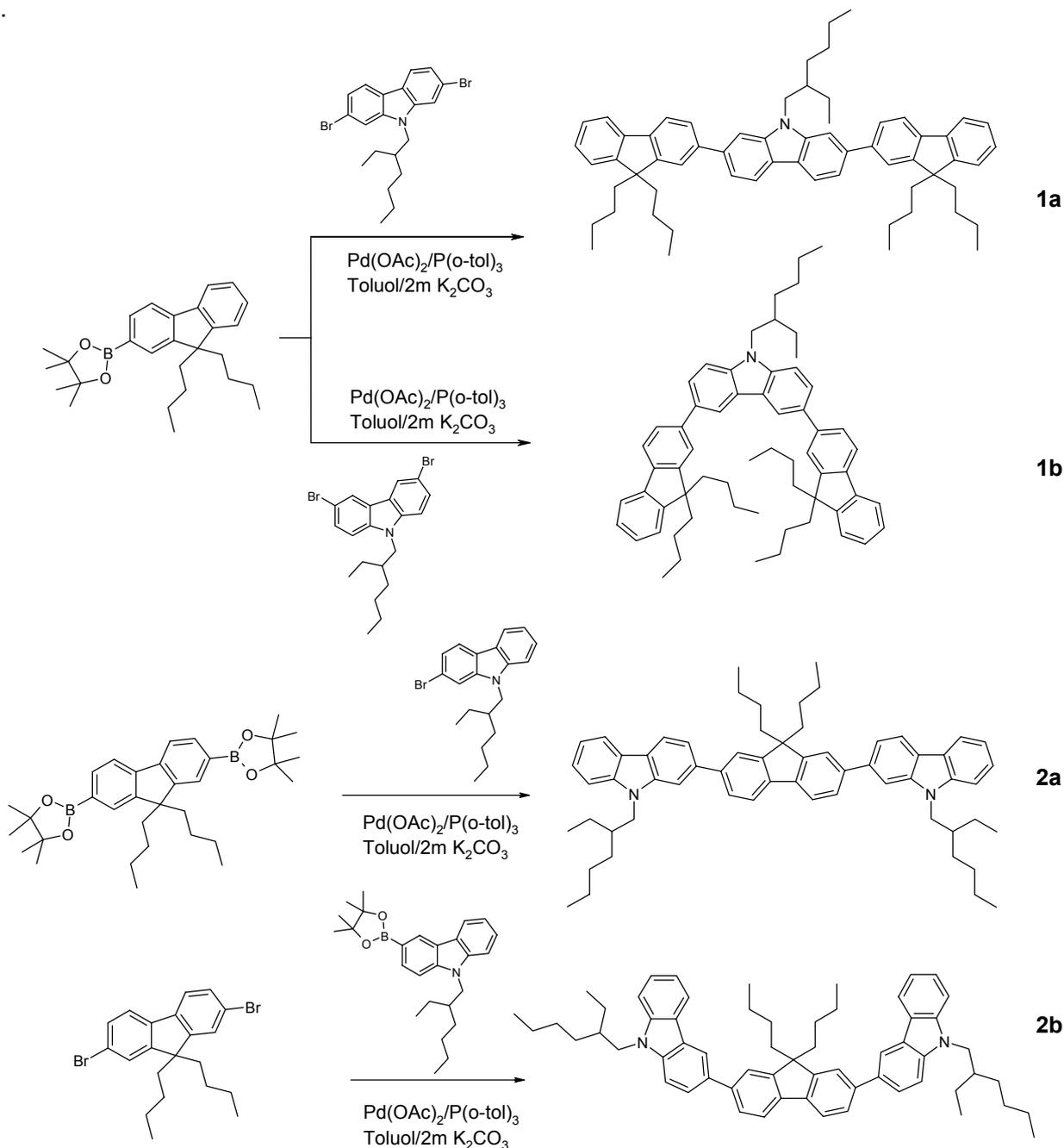


Abb.4.14 Suzuki-Kreuzkupplung zu unterschiedlichen Carbazol-Fluoren-Trimeren

Allgemein erhält man solche Trimere durch Kupplung von zwei monofunktionellen Verbindungen (endständige Bausteine) mit einer bifunktionellen Komponente (Kern). Die verschiedenen Kupplungsvarianten sind nachfolgend erläutert. Generelle und mechanistische Aspekte bzgl. der Suzuki-Kupplung wurden bereits in Kap. 3.3 diskutiert. Die Kupplungen von Fluoren- und Carbazolbausteine wurden in Kap. 3.4.3 vorgestellt (siehe auch Kap. 3.4.3.2 und Kap. 3.4.3.3). Wie dort dargestellt, sind Kupplungsreaktionen mit elektronenreichen Aromaten weitaus schwieriger durchführbar. Dies spiegelt sich in langen Reaktionszeiten, unvollständigen Umsetzungen und vermehrten Nebenreaktionen wieder. Allgemein ist eine vollständige Reaktion schwieriger durchzuführen, falls sich die Borolanylgruppe(n) an der elektronenreichen Komponente befindet. Des Weiteren sind die 2- und die 2,7-funktionalisierten Carbazole mit hohem synthetischem Aufwand im Vergleich zu den 2- bzw. 2,7-funktionalisierten Fluorenen oder den 3- bzw. 3,6-funktionalisierten Carbazolen verbunden. Im Hinblick auf die Verfügbarkeit der Verbindungen und auf die Gesamtausbeute aller Reaktionen wurde daher stets abgewogen, welche Route sinnvoller ist.

Die Verbindungen **1a** und **1b** können dabei in einfacher Weise erhalten werden. Das 2-Borolanyl-9,9-dibutylfluoren ist leicht zugänglich, in großen Mengen herstellbar und u.a. auch deswegen im Überschuss einsetzbar. Die Kupplungsreaktion von Dibromcarbazolen mit Monoborolanylfluoren ist einfach durchführbar und gelingt auch mit dem typischen, aber wenig reaktiven Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Die möglichen Nebenprodukte wie Deboronierung und Borolanyl-Borolanylkupplung zu 9,9-Dibutylfluoren oder dem [2,2']Bisfluoren (zu Nebenreaktionen s. Kap.3.4.3), sowie ein Überschuss der Borolanylkomponente ist aus Polaritätsgründen leicht abtrennbar. Halogen-Halogen-Kupplungsnebenreaktionen der elektronenreichen Bromcarbazolverbindungen, wie dies bei den Triiodtriphenylaminen der Fall ist (s. Kap. 3.4.3.2), konnte nicht beobachtet werden.

Im Vergleich zu **1a** und **1b** sind die Verhältnisse bei der Darstellung der Verbindungen **2a** und **2b** komplexer. Hierbei wurden zwei Synthesestrategien verfolgt. Zum einen Die Kupplung von 2,7-Bisborolanylfluorenen mit Monobromcarbazolen und zum anderen die Kupplung von Monoborolanylcarbazolen mit 2,7-Dibromfluorenen. Bzgl. der Verbindung **2a** ist der Zugang zu dem Bisborolanylfluoren im Vergleich zu einem 2-Monoborolanylcarbazol einfacher. Des Weiteren ist im Hinblick auf die Verfügbarkeit sowie auf die Gesamtausbeute das Einsetzen eines 2-Monoborolanylcarbazols ungünstiger. Zudem ist die Kupplungsreaktion eines elektronenreichen Borolanylcarbazols weitaus schwieriger. Andererseits führen die auftretenden Nebenprodukte, insbesondere die Borolanyl-Borolanylkupplung sowie die Substitution des Boronsäureesters durch ein Proton, zu geringeren Ausbeuten am gewünschten Trimer. Bei der Deboronierung erhält man ein Carbazol-Fluoren-Dimer und bei einer Diborolanylkupplung Tetramere und höhere Homologe. Aufgrund dieser Nebenreaktionen ist hier eine säulenchromatische Aufreinigung solcher Gemische schwierig, denn die Polaritätsunterschiede zwischen den Dimeren, Trimeren und Tetrameren sind eher gering.

Aus den o. g. Gründen wurde zur Herstellung der Verbindung **2b** ein 3-Monoborolanylcarbazol eingesetzt. Zumal sich in diesem Fall der Zugang zum Boronsäureester einfacher gestaltet (3-verknüpfte anstatt 2-verknüpfte; kein Kernaufbau). Für die Umsetzung solcher Borolanylcarbazole muss dabei das reaktivere Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $(o\text{-tol})_3\text{P}$ verwendet werden (s. auch Kap. 3.4.3.3).

Die Verbindungen wurden chromatographisch gereinigt und mit den Standardmethoden charakterisiert. Die Synthese und die Charakterisierung der Verbindungen sind im experimentellen Teil aufgeführt (Kap.9).

4.3.2 Thermische Eigenschaften der Modellverbindungen

Ein wichtiger Aspekt bei diesen Modellverbindungen ist die Charakterisierung ihrer thermischen Eigenschaften und insbesondere ihres Phasenverhaltens. Dabei soll der Frage nachgegangen werden, ob eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung - hier Anordnung und Verknüpfungsmuster mit einem flüssigkristallinen Phasenverhalten - hergestellt werden kann. Neben einer flüssigkristallinen Phase ist es ebenso von Bedeutung, ob durch Unterkühlen der flüssigkristallinen Phase, ohne Rekristallisation der Verbindung, der Glasübergang unterschritten werden kann.

Das Phasenverhalten der Verbindungen wurde mittels DSC und Polarisationsmikroskopie untersucht.

Wie in Kap. 4.2.1.2 erwähnt, soll eine Alkylsubstitution u.a. Einfluss auf das Phasenverhalten und die Phasenübergangstemperaturen haben.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es ein weiterer Vorzug von Kreuzkupplungsreaktionen (Suzukikupplung) ist, wohldefinierte lineare Verbindungen mit einem sehr variablen und komplexen Alkylsubstitutionsmuster zu synthetisieren. Wie später gezeigt wird, haben die Alkylsubstituenten und das Muster erheblichen Einfluss auf das Phasenverhalten.

Die Problematik gestaltet sich hier anders, denn die einzelnen Verbindungen sollen bezüglich ihrer Alkylsubstitutionsmuster und in ihrer räumlichen Ausdehnung vergleichbar sein. Die gesamte räumliche Struktur hat Einfluss auf das Achsenverhältnis (Länge/Breite) und daher auf die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase.

Bezüglich der Bausteine ist dies nicht trivial, da die Carbazole in der 9-Position monoalkyliert und die Fluorene in der 9-Position dialkyliert sind. Zudem ist, unter Bezug auf Abb. 4.12, der sterische Anspruch der Alkylgruppen in Fluorenen größer als in Carbazolen. Bezüglich der verschiedenen Anordnungen von Carbazolen und Fluorenen in den Modellverbindungen soll in jeder Verbindung ein ähnliches Verhalten der Alkylgruppen vorliegen.

Konzeptionell erfolgte die Synthese so, dass jedes Carbazol oder Fluoren die gleiche Anzahl an Alkylkohlenstoffen besitzt (Carbazol: 1x8C und Fluoren: 2x4C). Daneben wurden anstelle von linearen n-Octylketten die sperrigeren 2-Ethylhexyl-Ketten in den Carbazolen verwendet. Diese sollten in ihrer räumlichen Ausdehnung eher mit den Dibutylketten vergleichbar sein.

Daneben soll durch die Verwendung von Ethylhexyl-Ketten - aufgrund der Sperrigkeit und des chiralen Zentrums an der Verzweigung (Diastereomerenmischung) - eine Unterkühlung der flüssigkristallinen Phase leichter möglich sein.

In Tabelle 4.1 sind die Strukturen, die Verknüpfungsmuster und die Phasenübergänge dargestellt. Die Übergänge wurden aus den 2. Aufheizkurven von DSC-Messungen ermittelt. Die Bezeichnung des Verknüpfungsmusters erfolgt in Anlehnung an die Schreibweise für homologe Reihen. Diese beschreibt präziser, was häufig als linear oder gewinkelt bezeichnet wird.

Bezüglich der Phasenübergänge der Verbindungen, wie in Tab. 4.1 dargestellt, sind lediglich Glasübergänge und eine flüssigkristalline Phase detektierbar. Von allen Verbindungen zeigte nur **2a** ein polymorphes Schmelzverhalten beim 1. Aufheizen. Bei allen weiteren Heiz- und Abkühlkurven sind keine Schmelz- oder Rekristallisationsenthalpien beobachtbar.

Tab.4.1 Phasenverhalten der Modellverbindungen

	Trimer	Verknüpfungsmuster ¹⁾	Phasenverhalten ²⁻³⁾ [°C]
1a		2,2':7',2''	g 64 i
1b		2,3':6',2''	g 70 i
2a		2,2':7',2''	g 53 n 81 i
2b		3,2':7',3''	g 51 i

1) In Anlehnung an die Schreibweise für Homologe (z.B.: [2,2':7',2'']Terfluorene); hier dient sie zur Verdeutlichung der Verknüpfung zwischen den einzelnen Aromaten

2) Daten aus DSC-Messungen (2.Aufheizen; Heizrate: 10K/min; unter N₂-Atmosphäre)

3) g: Glasübergang; n: nematisch; i: isotrop

Zur Interpretation der Glasübergangstemperaturen wird an dieser Stelle an Naitos Theorie zur Bildung von organischen Gläsern verwiesen, welche bereits in Kap. 3.5.1.1 beschrieben wurde. Verantwortlich für die Lage der Glasübergangstemperatur sind eine Materialklassenkonstante, Molekülgröße, sowie der entropische Beitrag aufgrund von konformativen Anordnungsmöglichkeiten. Die Molekülgröße bzw. das Molekulargewicht ist dabei in allen Verbindungen nahezu gleich. Ausschlaggebend ist, wie Kap. 3.5.1.2 ausführlich dargelegt, der Beitrag der Alkylgruppen. Betrachtet man die Verbindungen **1a** und **1b**, so unterscheiden sich diese lediglich in ihrem Verknüpfungsmuster. Die Anordnung der Aromaten und das Alkylsubstitutionsmuster ist dasselbe. Analoges gilt für **2a** und **2b**. Dabei zeigt sich, dass die Glasübergangstemperaturen sehr ähnlich sind. Sie differieren um 6°C bzw. 1°C.

Vor allem im Falle **2a** und **2b** zeigt sich, dass das Verknüpfungsmuster für die Lage des T_g s eine untergeordnete Rolle spielt. Betrachtet man im Gegensatz dazu die beiden linearen Verbindungen **1a** und **2a** mit identischem Verknüpfungsmuster, so differieren die Glasübergangstemperaturen um 9°C. Demnach sind die konformativen Beiträge, die von den verschiedenen Alkylmustern herrühren unterschiedlich. Der Beitrag der von einer Ethylhexylgruppe herrührt ist größer als der von Dibutylgruppen. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die beiden gewinkelten Verbindungen **1b** mit **2b** sowohl in Alkylmuster, Anordnung und Verknüpfung. Die T_g -Differenz beträgt hier bereits 19°C. Analog dazu ist dies auf die unterschiedliche Alkylsubstitution zurückzuführen. Allerdings mag hier die deutlich globulärere Struktur der Verbindung **1b** eine Rolle spielen.

Bezüglich dem flüssigkristallinen Phasenverhalten ist aus Tab. 4.1 zu entnehmen, dass lediglich das 2,2':7',2'' verknüpfte Trimer **2a** einen flüssigkristallinen Phasenübergang mit einer Phasenbreite von ca. 30°C aufweist. Die Klärenthalpie beträgt $\Delta H_{n,i}$ 1,33 kJ/mol. Die DSC-Kurve der 2. Aufheizkurve von **2a** ist in Abb. 4.15 dargestellt.

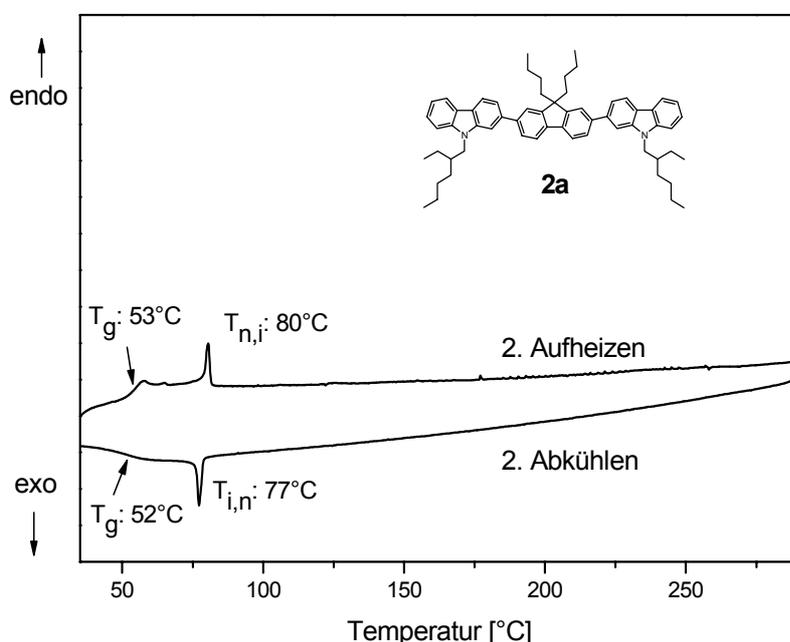


Abb. 4.15 DSC-Kurve von **2a** (Aufheiz- und Abkühlrate: 10K/min; unter N_2)

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigten die flüssigkristalline Phase. Die Schlierentextur lässt dabei auf eine nematische Phase schließen. Die gewinkelten Verbindungen **1b** und **2b** zeigen erwartungsgemäß isotropes Verhalten. Beim linearen Trimer **1a** wurde allerdings weder in den DSC-Kurven noch polarisationsmikroskopisch eine LC-Phase gefunden. Tatsächlich sind bis dato auch keine einfachen 2,2':7',2''-Terfluorene oder 2,2':7',2''-Tercarbazole^[307] bekannt, die flüssigkristallines Verhalten zeigen. Es hat den Anschein, als ob neben dem linearen Aufbau auch die Anordnung der Aromaten eine Rolle spielt.

Zusammenfassend gilt es festzustellen:

Die Lage der Glasübergangstemperaturen ist deutlich von der Art der Alkylsubstituenten und dem Muster der Alkylsubstitution abhängig. Gewinkelte Trimere ergeben organische Gläser. Flüssigkristalline Phasen werden mit linearen Verbindungen ermöglicht (Verknüpfungsmuster). Die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase ist allerdings von einem bestimmten Anordnungsmuster der Aromaten abhängig (s. Abb. 4.16).

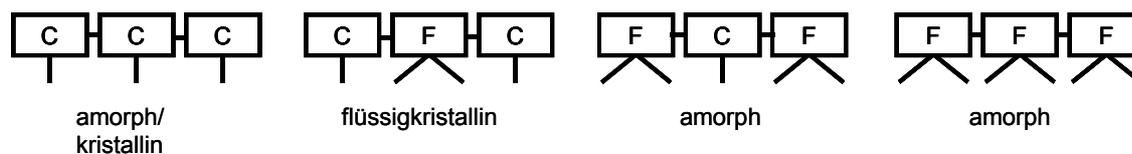


Abb.4.16 Anordnungsmöglichkeiten von symmetrischen 2,2';7',2''-verknüpften (linearen) Trimeren mit Carbazol- (C) und Fluoreneinheiten (F) und bis dato bekanntes Phasenverhalten (nach wiederholten Aufheizen)

4.4 Trimere Biscarbazolyfluorene

Aus den o. g. wird deutlich, dass das Auftreten von einer flüssigkristallinen Phasen vom Verknüpfungsmuster und der Anordnung der aromatischen Bausteine abhängig ist. Daher wurde aufbauend auf der Struktur **2a** eine Reihe weiterer Trimere synthetisiert. Die Grundstruktur der Zielmoleküle ist in Abb. 4.17 dargestellt.

Das Einführen von zwei endständigen funktionellen Gruppen, soll den weiteren Aufbau zum Reaktivmesogen ermöglichen (s. auch Abb. 4.9).

Methoxygruppen haben dabei den Vorteil sich in einer Vielzahl von Reaktionen inert zu verhalten. Nebenreaktionen werden daher vermieden. Die Synthesestrategie bleibt zu jedem Zeitpunkt flexibel.

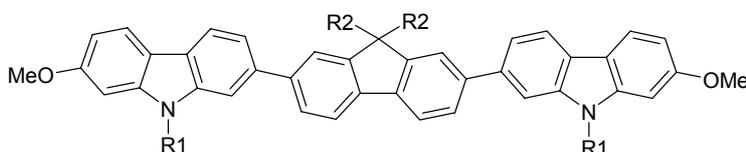


Abb. 4.17 Allgemeine Struktur von 2,7-Bis[7-methoxycarbazol-2-yl]-fluorenen

Ein Ziel ist es dabei, weitere Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Alkylsubstitutionen und den Glasübergangstemperaturen sowie deren Einfluss auf die flüssigkristalline Phase herzustellen. Dies bezieht sich auf eine Variation der Gruppen R1 und R2, wie dies in der Verbindung in Abb. 4.17 dargestellt ist. Des Weiteren sollen die thermischen Eigenschaften solcher Bismethoxyverbindungen mit denen der Reaktivmesogene bei gleich bleibenden R1 und R2 verglichen werden.

4.4.1 Darstellung von 2,7-Bis[9-alkyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dialkylfluorenen

Wie bereits mehrfach ausgeführt geht bei der Verwendung von 2,7-funktionalisierten Carbazolen allen weiteren Synthesen einen entsprechenden Kernaufbau voraus.

Der hierfür benötigte Baustein ist ein 2-Brom-7-methoxycarbazol. Die Darstellung der Verbindung ist bereits in der Literatur beschrieben^[314] und erfolgte in weiten Teilen nach den entsprechenden Vorschriften. Die einzelnen Syntheseschritte sind im experimentellen Teil (Kap. 9) beschrieben.

Das Reaktionsschema ist in Abb.4.18 dargestellt.

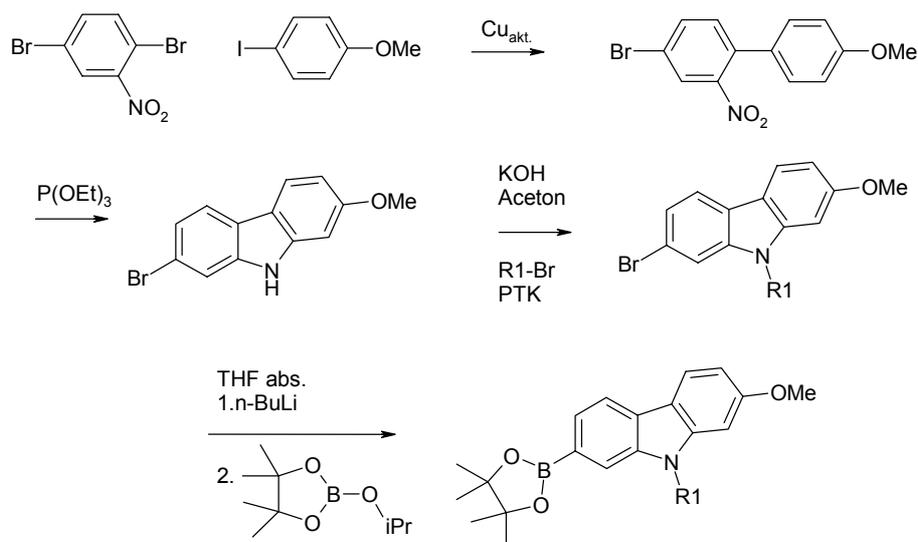


Abb.4.18 Synthese der Carbazolbausteine (R_1 =Alkyl)

Dabei wurde zuerst in einer asymmetrischen Ullmanreaktion 2,5-Dibromnitrobenzol und 4-Iodanisol mittels aktivierten Kupferpulver zum 4-Brom-4'-methoxy-2-nitro-biphenyl bei 175°C gekuppelt. Das Kupferpulver wurde zuvor mit einer wässrigen EDTA -Lösung gerührt, um Oberflächenoxide zu komplexieren. Das erhaltene reine, metallische Kupfer ermöglicht erst die Reaktion. Diese verläuft dabei mit ca. 60% Ausbeute erstaunlich gut, bedenkt man die Zahl aller möglichen Kupplungsprodukte dieser Reaktion. Als hauptsächliches Nebenprodukt kann das 4,4'-Dibrom-2,2'-dinitro-biphenyl isoliert werden. Die Nitrogruppe kann mit Triethylphosphit bei 160°C reduziert werden. Der Ringschluss zum Carbazol erfolgt dann über eine Nitrenzwischenstufe. Die N-Alkylierung wurde, wie bereits in Kap. 3.4.1 und Kap. 4.3.1 geschildert, durchgeführt. Ebenso wurde die Umsetzung des entsprechenden Bromids zum Boronsäureester bereits in Kap.4.3.1 beschrieben. Die entsprechenden alkylierten Brom- und Borolanylderivate sind in Tab. 4.2 dargestellt. Alle synthetisierten Carbazolbausteine sind im Kap. 9 beschrieben.

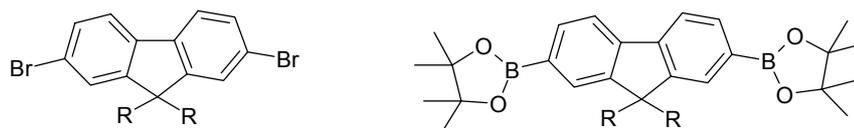


Tab. 4.2 N-Alkylierte 2-Brom-7-methoxycarbazole und 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-methoxycarbazol

N-Alkylrest R	Alkylierung ^{*)}					Borolanylcarbazol	
	Methyl	Ethyl	iso-Butyl	sec-Butyl	2-Ethyl-hexyl	Methyl	Ethyl
Ausbeute [%]	88	97	88	76	96	70	68

*) zu den einzelnen Alkylierungsmethoden siehe experimentellen Teil

Die Darstellung der 2,7-difunktionalisierten Fluorene erfolgte wie in Kap.4.3.1 beschrieben. Alle 2,7-difunktionalisierten Fluorene mit den verschiedenen Alkylresten R sind in Tab 4.3 dargestellt. Sie Synthesen sind im experimentellen Teil aufgeführt.



Tab. 4.3 Alkylierte 2,7-Bromfluorene und 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxa-borolan-2-yl)-7-methoxycarbazol

Alkylrest R,R	Alkylierung				Bisborolanylfuorene			
	Butyl	iso-Butyl	sec-Butyl	2-Ethylhexyl	Butyl	iso-Butyl	sec-Butyl	2-Ethylhexyl
Ausbeute [%]	98	quant.*)	58	quant.*)	73	68	75	75

*) quantitativ

Schließlich erfolgt die Kupplung von zwei monofunktionellen Verbindungen und einer difunktionellen Verbindung zum trimeren Zielmolekül (Abb. 4.19).

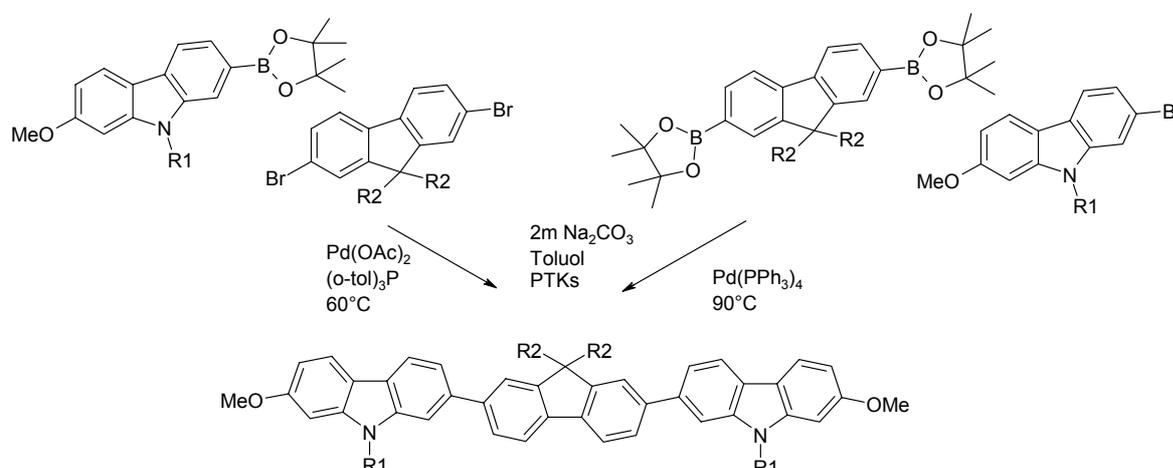


Abb.4.19 Kupplungsschema zu 2,7-Bis-[9-alkyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dialkylfluorenen

Wie Kap. 4.3.1 für die Verbindung **2a** und **2b** geschildert wurde, wurden ebenso die zwei Syntheseverarianten verfolgt. Bei der Verwendung von Diborolanylfuorenen wurde auch das $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator eingesetzt. Hierbei kommt es - wie bereits beschrieben - zu mehreren Nebenreaktionen, die zum Teil zu schwer aufzureinigenden Produktgemischen führen. Dabei konnten Nebenprodukte, die durch eine Borolanyl-Borolanylkupplung entstehen, isoliert werden. Die eindeutige Zuordnung gelang mittels $^1\text{H-NMR}$ - und Maldi-TOF-Spektroskopie (s. Abb.4.20).

Typische Ausbeuten sind –unabhängig vom Katalysatorsystem- ~75% nach chromatographischer Aufreinigung. Die einzelnen Synthesebedingungen zu den verschiedenen alkylierten Trimeren sind in Kap. 9 beschrieben.

Die Charakterisierung der Trimere erfolgte mit den gängigen Analysemethoden.

Daneben wurde auf die Maldi-TOF-Spektroskopie (**M**atrix **a**ssisted **l**aser **d**esorption/ionization-time of flight) zurückgegriffen. Diese ist eine hochauflösende und effiziente Methode zur Bestimmung von Molekülmassen. Typischerweise wird dabei die zu untersuchende Substanz und gegebenenfalls ein Leitsalz in eine Matrix eingebracht. Unter Laserbeschuss wird Energie von der Matrix aufgenommen und auf die Substanz transferiert. Die ionisierten Moleküle werden in die Gasphase überführt und können dann detektiert werden.

Die Absorptionsmaxima der dargestellten Moleküle liegen im nahen UV-Bereich, so dass die Wellenlänge eines Stickstofflasers ausreicht, um diese effektiv anzuregen. Prinzipiell können solche Moleküle auch ohne Matrix aufgenommen werden. Allerdings ist die Laserenergie trotz maximaler Abschwächung noch so stark, dass die Moleküle dabei zum Teil degradiert werden. Für die hier dargestellten Maldi-TOF-Spektren wurden die Verbindungen in eine Dithranol-Matrix eingemischt. Hierbei handelt es sich um die Aufnahmen eines aufgereinigten Trimers und von einem isolierten Nebenprodukt (Inlett). Das Maldi-Spektrum lässt deutlich die jeweiligen Aufspaltungsmuster erkennen, welche vornehmlich von den ^{13}C -Isotopen herrühren. Durch Vergleich mit dem berechneten Isotopenmuster, welches sich mit der Kohlenstoffanzahl verschiebt (Trimer: 62C, Tetramer: 93C, Pentamer: 121C), kann eine vermessene Substanz eindeutig zugeordnet werden.

Diffus verbreiterte Signale, welche durch Degradation von Molekülen oder von der Matrix stammen, sind in dem obigen Spektrum nicht abgebildet.

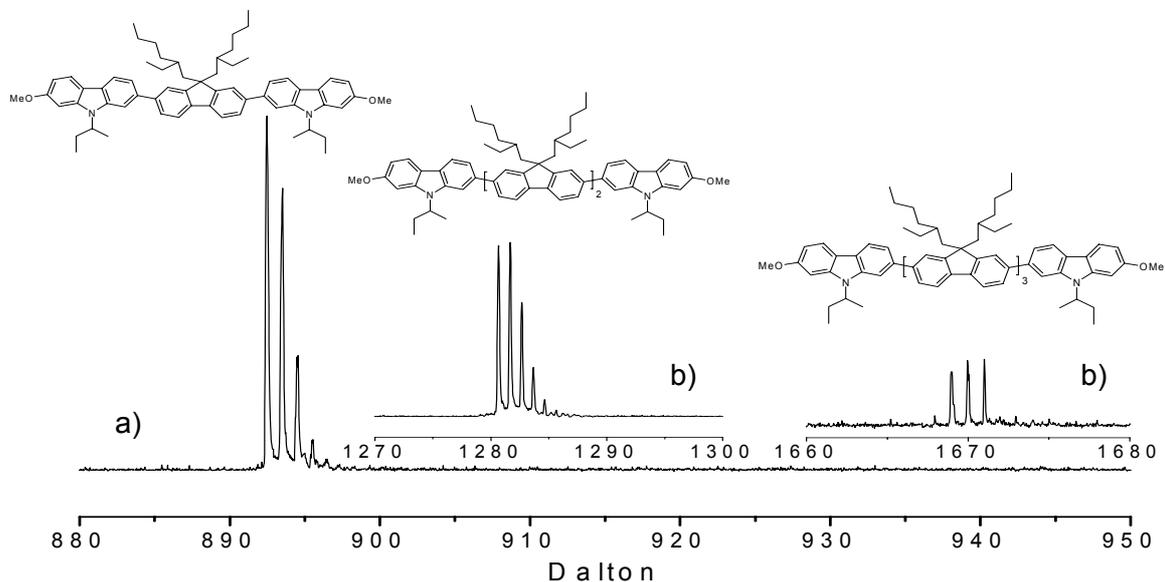


Abb.4.20 Maldi-TOF-Spektren: a) reines Trimer: 2,7-Bis-[9-sec-butyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren ($M = 893,32 \text{ g/mol}$); b) als Inlett dargestellt: isolierte Nebenprodukte in nicht normierter Darstellung (Tetramer: $M = 1281,96 \text{ g/mol}$); Pentamer: $M = 1670,60 \text{ g/mol}$); das Verhältnis (Tetramer/Pentamer) beträgt dabei 30:1; Verbindungen in Dithranolmatrix; minimale Laserintensität

Aussagen über den quantitativen Anteil an Nebenprodukten kann aus GPC-Chromatogrammen erhalten werden. Das Prinzip der Ausschlusschromatographie (GPC) wurde bereits in Kap. 3.4.3.6 beschrieben. In Abb. 4.21 sind die GPC-Kurven von dem verunreinigten Trimer, dem MPLC-gereinigten Trimer und den dabei abgetrennten höheren Homologen dargestellt. Die bestimmten Molekulargewichte bzgl. der Oligostyroleichung stimmen recht gut mit dem berechneten Molekulargewicht überein. Aus einer integralen Darstellung über die gausförmigen Kurven im Falle des dargestellten verunreinigten Trimeren entnimmt man, dass sich dieses zu $\sim 86\%$ aus der trimeren und zu $\sim 14\%$ aus der tetrameren Verbindung zusammensetzt. Das Pentamer wird erst nach der Abtrennung der höheren Homologen deutlich sichtbar. Die Nebenprodukte setzen sich zu $\sim 93\%$ aus dem Tetramer und zu $\sim 7\%$ aus der Pentamer zusammen. Das MPLC-gereinigte Trimer kann hier in $\sim 98\%$ iger Reinheit erhalten werden.

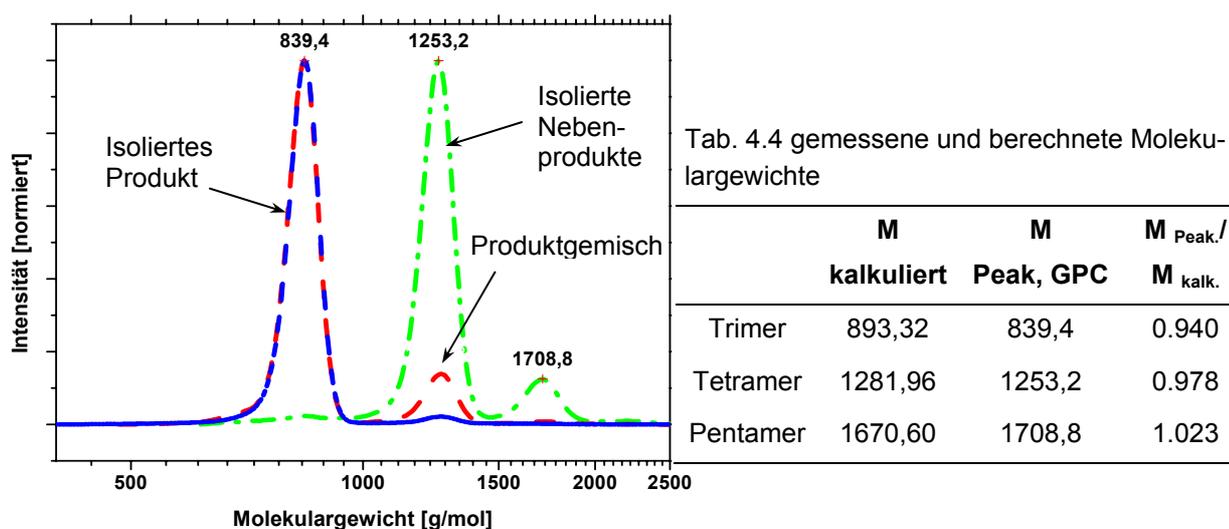


Abb.4.21 Gelchromatogramme (RI-Detektion) von 2,7-Bis-[9-sec-butyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren und von isolierten Nebenprodukten (s. Abb. 4.20); Molekulargewicht bzgl. Oligostyroleichung (rote Kurve: Produktgemisch; blaue Kurve: reines Produkt; grüne Kurve: Nebenprodukte)

4.4.2 Darstellung konjugierter Reaktivmesogene

Die Struktur eines solchen Reaktivmesogens ist in Abb. 4.22 dargestellt.

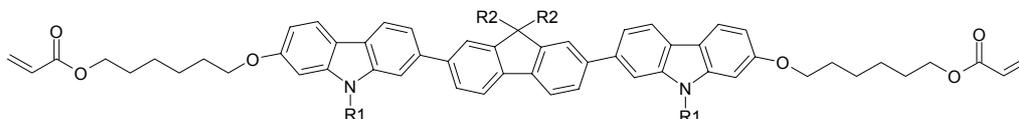


Abb.4.22 konjugiertes Reaktivmesogen auf der Basis von Biscarbazolyfluoren

Prinzipiell gibt es mehrere synthetische Strategien ein derartiges Reaktivmesogen aufzubauen. Der Zugang kann unter folgenden wesentlichen Aspekten betrachtet werden:

- Kupplungsreaktion von Carbazolbausteinen mit bereits eingeführten Spacern
- Kupplungsreaktion von Methoxycarbazolen und nachfolgenden Spaceraufbau.

Nachfolgend werden die einzelnen Möglichkeiten erörtert und die günstigste Variante vorgestellt.

Zunächst muss ein 9-Alkyl-2-brom-7-methoxycarbazol, wie in Abb. 4.18 dargestellt, synthetisiert werden.

Eine erste Variante wäre diese Verbindung in das entsprechende Phenol zu überführen. Die Spaltung der Methoxygruppe erfolgt am bequemsten und in guten Ausbeuten mit Bortribromid bei tiefen Temperaturen^[390]. Die anschließende Veretherung der Phenolgruppe mit Chlorhexanol^[372] ergibt ein 2-Brom-7-(6-Hydroxyhexyloxy)-carbazol. Bei Suzuki-Kupplungen von solchen 2-Brom-7-(6-Hydroxyhexyloxy)-carbazolen mit 2,7-Diborolanylfluorenen entstehen Nebenprodukte, die sich nur schwer abtrennen lassen. Hierbei tritt vermutlich eine Reaktion von zwei Hydroxyfunktionen unter Ausbildung einer Etherbrücke ein.

Dies geschieht umso leichter je höher die Reaktionstemperatur ist. Demnach muss vor dem Kupplungsschritt die Hydroxyfunktion geschützt werden. Die Verwendung von Schutzgruppen, wie z.B. der THP-Schutzgruppe, erfordert zwei zusätzliche Reaktionsschritte. Nach der Suzukikupplung zum THP-geschützten 2,7-Bis-[9-alkyl-7-(6-hexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-dialkylfluoren erfolgt die vollständige Abspaltung der Schutzgruppe^[372]. Die anschließende Veresterung der zurückerhaltenen Hydroxyfunktion mit Acrylsäurechlorid unter Verwendung von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol als Stabilisator^[90, 372, 384], gestaltet sich allerdings schwierig. Reine Produkte mit hohen Ausbeuten konnten nicht erhalten werden. Bezüglich der Synthese sind diese Zwischenstufen weder hier noch im exp. Teil aufgeführt.

Die zweite Variante bedingt den Kupplungsschritt zu den Bismethoxytrimeren wie in Abb. 4.19 dargestellt. Sie ist im Vergleich zu o. g. Kupplungsvariante mit eingeführten Spacern einfach durchführbar. Die Verbindungen können mit hohen Ausbeuten und reiner Form isoliert werden. Nachfolgend wurden die beiden Methoxygruppen mit Bortribromid bei -78°C in absolutem Methylenchlorid abgespalten. Die Nebenreaktionen dieser Umsetzung, die von der Oxidation des Phenols herrühren^[390], kommen hier bei der Spaltung doppelt zum Tragen. Die Ausbeuten sind dennoch mit 77-78% hoch. Schließlich erfolgte der Reaktivmesogenaufbau in einem einzigen Schritt durch Veretherung in einer wasserfreien Dimethylformamidlösung mit 6-Chlorhexylacrylat (Abb. 4.23)^[373].

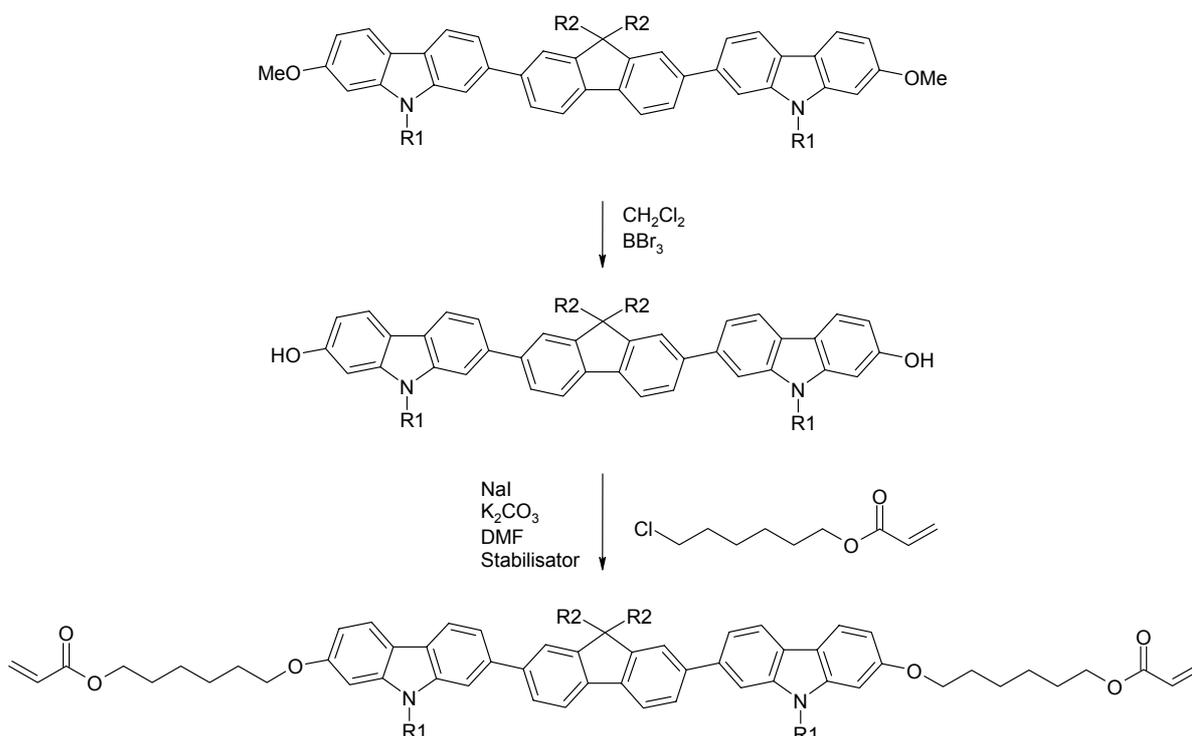


Abb.4.23 Reaktionsschema zur Darstellung der Reaktivmesogene

Analog verhindert hier die Verwendung von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol als Stabilisator eine vorzeitige Polymerisation während der Reaktion. Dabei erhält man das Reaktivmesogen in 65%iger Ausbeute nach chromatographischer Aufreinigung. Die durchschnittliche Gesamtausbeute von der Kupplung zum Trimer bis zum Reaktivmesogen, was den in Abb. 4.19 und Abb. 4.23 dargestellten Reaktionen entspricht, beträgt dabei

38%. Zudem ist diese Variante im Gegensatz zur ersten um drei Stufen verkürzt, was einen wesentlichen geringeren synthetischen Aufwand bedeutet.

4.4.3 Interne Nomenklatur der linearen Verbindungen

Da die chemische Bezeichnung der hier dargestellten Verbindungen (Trimere, Reaktivmesogene, Pentamere) langwierig und unverständlich ist, wird an dieser Stelle eine interne Nomenklatur eingeführt.

Die Bezeichnung ist so konzipiert, dass eine Leseweise von links nach rechts oder umgekehrt identisch ist. Die Alkylketten werden stets einzeln zu einem Baustein zugeordnet und sind daher eindeutig. Da es sich im weiteren Verlauf um lineare Verbindungen oder exakt formuliert um 2- und/oder 7-verknüpfte Verbindungen handelt, wird das Verknüpfungsmuster nicht weiter erwähnt. Die aromatischen Bausteine wie Carbazol bzw. Fluoren werden mit **C** bzw. **F** bezeichnet. Das aromatische Anordnungsmuster ergibt sich dabei durch einfaches Aneinanderreihen von Cs und Fs. Aus Symmetriegründen ist eine links oder rechts Leseweise äquivalent. Als Beispiel sei auf Abb. 4.16 verwiesen. Die entsprechenden Verbindungen wären demnach als CCC, CFC, FCF und FFF zu bezeichnen. Damit ist die konjugierte aromatische Struktur eindeutig festgelegt. Die Bezeichnung für die Alkylsubstituenten in der 9-Position der Carbazole und Fluorene folgt in eckigen Klammern im Anschluss an die aromatische Gerüststruktur. Dabei wird pro aromatischen Baustein je eine Bezeichnung für die Alkylkette hinzugefügt. Die Leseweise ist wiederum aus Symmetriegründen in jede Richtung äquivalent. Die Bezeichnung erfolgt numerisch und entspricht der Anzahl der Kohlenstoffe einer n-Alkylkette. Bei verzweigten Alkanen wird das Verzweigungsmuster entsprechend der Anbindung an der 9-Position des Aromaten beschrieben.

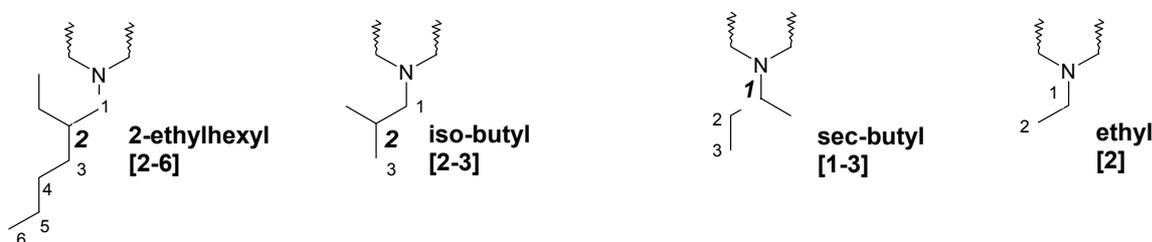
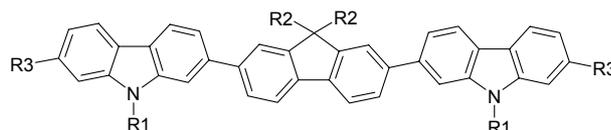


Abb. 4.24 Alkylkettenbezeichnung in der 9-Position (hier: bei Carbazolen)

Für eine Ethyl- ergibt sich demnach 2, für 2-Ethylhexyl- 2-6, für sec-Butyl- 1-3 und für iso-Butyl-Gruppen 2-3 usw.. Schließlich folgt eine Abkürzung für die Spacergruppierung, die jeweils in den entsprechenden 2-Positionen der beiden endständigen Carbazole angebunden sind. Die Bezeichnung der Spacer erfolgt einmal im Anschluss an das Alkylmuster. Spacer werden häufig mit der Kohlenstoffzahl verbunden. Da diese nicht reine Alkane sind, sondern eine Reihe an funktionellen Gruppen beinhalten wird zur Unterscheidung die folgende Bezeichnung vorgeschlagen. Anstelle von Methoxy- tritt OC_1 , für 6-Hydroxhexyloxy- OC_6OH , für 6-Methoxyhexyloxy- OC_6OCH_3 und für 6-Acryloxy-hexyloxygruppen OC_6OAc .

Für die Biscarbazolyfluorene gilt die allgemeine Form: CFC[R1,R2,R1]R3. Im Falle eines Pentameren könnte diese beispielsweise CFFFC[R1,R2,R3,R2,R1]R4 lauten. In Tab. 4.5 sind die entsprechenden Trimere anhand der Nomenklatur aufgelistet.



Tab 4.5 Nomenklatur und Alkylsubstitution aller synthetisierter Biscarbazolylfluorene

Trimer	R1	R2	R3	M [g/mol]
CFC[1,2-6,1]OC ₁	Me	EtHex	OCH ₃	809,16
CFC[2,2-6,2]OC ₁	Et	EtHex	OCH ₃	837,21
CFC[2,4,2]OC ₁	Et	n-Bu	OCH ₃	725,00
CFC[2-3,2-3,2-3]OC ₁	iso-Bu	iso-Bu	OCH ₃	781,10
CFC[1-3,1-3,1-3]OC ₁	sec-Bu	sec-Bu	OCH ₃	781,10
CFC[2-3,4,2-3]OC ₁	iso-Bu	n-Bu	OCH ₃	781,10
CFC[1-3,4,1-3]OC ₁	sec-Bu	n-Bu	OCH ₃	781,10
CFC[2-3,2-6,2-3]OC ₁	iso-Bu	EtHex	OCH ₃	893,32
CFC[2-6,2-3,2-6]OC ₁	EtHex	iso-Bu	OCH ₃	879,29
CFC[2-6,4,2-6]OC ₁	EtHex	n-Bu	OCH ₃	879,29
CFC[2-6,4,2-6]H	EtHex	n-Bu	H	833,27
CFC[2,4,2]OH	Et	n-Bu	OH	696,94
CFC[2,2-6,2]OH	Et	EtHex	OH	809,16
CFC[2,4,2]OC ₆ OH	Et	n-Bu	O(CH ₂) ₆ OH	897,26
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OH	Et	EtHex	O(CH ₂) ₆ OH	1009,48
CFC[2,4,2]OC ₆ OCH ₃	Et	n-Bu	O(CH ₂) ₆ OCH ₃	925,32
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OCH ₃	Et	EtHex	O(CH ₂) ₆ OCH ₃	1037,54
CFC[2,4,2]OC ₆ OAc	Et	n-Bu	O(CH ₂) ₆ OCOCH=CH ₂	1005,36
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OAc	Et	EtHex	O(CH ₂) ₆ OCOCH=CH ₂	1117,68

4.5 Pentamere Verbindungen

Ebenso wurden im Rahmen dieser Arbeit pentamere Verbindungen hergestellt.

Konjugierte pentamere Verbindungen haben gegenüber den Trimeren den Vorzug einer größeren Konjugationslänge. Damit können die elektronischen Eigenschaften, wie HOMO-Niveau und Bandlücke, in einem größeren Ausmaß beeinflusst werden. Des Weiteren besitzen solche Verbindungen, aufgrund des höheren Molekulargewichts, eine höhere Tendenz zur Unterkühlung einer flüssigkristallinen Phase, sowie eine höhere Stabilität der eingefrore-

nen Phase. Arbeiten von M. Jandke zeigten dies eindrucksvoll im Falle von Trimeren und Pentameren auf der Basis von 2,7-verknüpften Fluorenen^[90].

Der synthetische Zugang zu molekular einheitlichen Pentameren ist im Vergleich zur Synthese der Trimere naturgemäß komplexer.

In der Tat war die Synthese von solchen Quinquefluorenderivaten eher einem Zufall zu verdanken. Der wesentliche Schritt ist in Abb. 4.25 dargestellt.

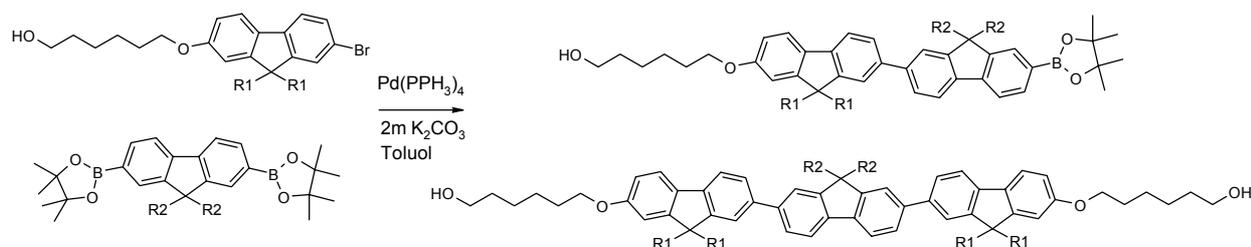


Abb. 4.25 Suzukikupplung von funktionalisierten Fluorenen zu Bis- und Terfluorenderivaten^[90]

Ursprünglich sollte mit der Kupplung das entsprechende Trimer dargestellt werden. Die Ausbeuten am Terfluorenen waren allerdings mit ~35% ungewöhnlich gering. Als weiteres Nebenprodukt konnte dabei ein monoborolanylfunktionalisiertes Dimer mit ~25% Ausbeute isoliert werden. Der zweite Kupplungsschritt vom Dimer zum Trimer ist demnach sehr langsam. Dieser Reaktionsverlauf kann mit dem wenig reaktiven Katalysatorsystem und dem Donoreffekt der Alkyloxyfunktion erklärt werden. Die Umsetzung zweier solcher Dimere mit einem 2,7-Dibromfluorenen zur entsprechenden pentameren Verbindung verläuft anschließend problemlos. Die Alkyloxyfunktion ist räumlich weiter entfernt. Der Donoreffekt ist daher weniger ausschlaggebend. Veresterung mit Acrylsäurechlorid ergab schließlich das Reaktivmesogen wie in Abb. 4.10 dargestellt.

Dies war zunächst der Ansatzpunkt eine effizientere Synthesestrategie zur Herstellung von pentameren Verbindungen zu entwickeln. Des Weiteren sollten wiederum elektronenreiche Carbazolbausteine aus den gleichen Gründen, wie bei 4.2.2 geschildert, zum Einsatz kommen. Das Syntheschema ist in Abb. 4.26 dargestellt und wird nachfolgend erläutert.

Wie bei den sternförmigen Verbindungen von rein aromatischen Systemen ohne Heteroatome (kein Donoreffekt) gezeigt wurde (s. Kap. 3.4.3.1), sind hohe Umsätze mit nahezu quantitativen Ausbeuten möglich. Die Kupplungsreaktion von Monoborolanylfuorenen mit Dibromfluorenen im ersten Schritt ermöglicht dabei den Zugang zu einfachen Terfluorenen mit nahezu quantitativen Ausbeuten selbst bei gealterten Katalysatoren. Ein derartiger Dreikerner benötigt allerdings funktionelle Gruppen in der 2- und 7"-Position, um den weiteren Aufbau zum Pentamer zu ermöglichen.

Die Synthese von Trimeren, die bereits nach der Kupplungsreaktion funktionelle Gruppen tragen, schlug fehl. Kupplungsreaktionen von Diborolanylfuorenen und Dibromfluorenen im Verhältnis 1/3 unter verschiedenen Bedingungen (Base, Lösungsmittel, Temperatur) zeigten, dass bereits nach wenigen Stunden ein vielfältiges Produktgemisch entstand. Dabei ist selbst bei Raumtemperatur die Reaktivität einfacher Fluorene so hoch, dass häufig ein Gemisch auch aus den höhermolekularen Homologen als den Trimeren erhalten wurde.

Daher wurden funktionelle Gruppen im Anschluss an die Synthese des Terfluorens eingeführt (bzgl. der möglichen Alkylreste von 2-Monoborolanylfluorenen s. Tab. 3.2 und von 2,7-Dibromfluorene Tab 4.3).

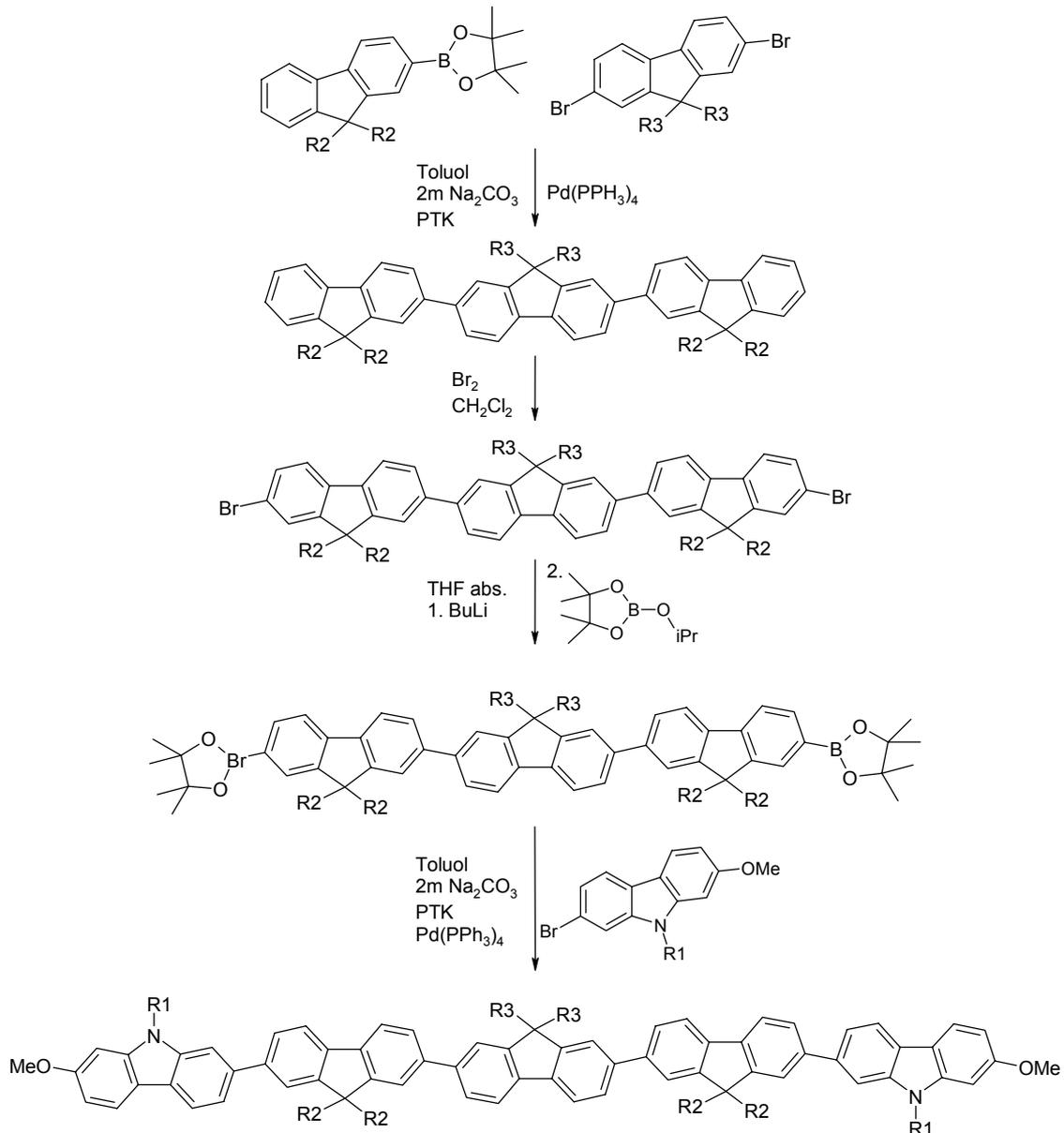


Abb.4.26 Reaktionsschema zu Pentameren der Form $CFFFC[R1,R2,R3,R2,R1]OC_1$

Eine Möglichkeit zur Funktionalisierung von alkylierten Fluorenen wird von Leclerc et. al. vorgestellt. Dabei erhält man unter Verwendung von Brom und katalytischen Mengen an Eisen(III)-chlorid in Chloroform bei Raumtemperatur ein 2,7-Dibrom-9,9-Dialkylfluoren. Lichtausschluss verhindert die Bromierung der Alkylkette ^[311]. Die Umsetzung ist quantitativ und erfolgt exklusiv in der 2,7-Position des Fluorens. Eine Bromierungsreaktion von Bisfluorenen zu 2,7'-Dibrom-Bisfluorenen wurde von Tsutsui et. al beschrieben ^[302].

Die einfache Bromierungsreaktion von Leclerc wurde in dieser Arbeit auf die Herstellung von 2,7''-Dibrom-terfluorenen übertragen. Hierzu wurden die Terfluorene in Methylenechlorid bei $0^\circ C$ mit Brom und Eisen(III)chlorid unter Lichtausschluss umgesetzt. Die Darstellung ist im exp. Teil beschrieben.

Dabei zeigte sich allerdings, dass die Polaritätsunterschiede zwischen einem Terfluoren, 2-Bromterfluoren und 2,7''-Dibromterfluoren sehr gering sind. Die Umsetzung der Reaktion kann allerdings $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden.

Unter günstigen Umständen lassen sich solche Dibromterfluorene, wie beispielsweise ein 2,7''-Dibrom-9,9,9',9',9'',9''-hexaoctyl-[2,2':7',2'']terfluoren (nicht im exp. Teil aufgeführt), durch Umkristallisation zu sehr reinen Verbindungen aufreinigen. Die hier üblichen konzeptbedingten Alkylsubstitutionsmuster erschweren im starken Maße eine Kristallisation und daher die Möglichkeit zur effektiven Aufreinigung durch Umkristallisation.

Anschließend erfolgte die Umsetzung zu den entsprechenden Bisborlanylverbindungen. Dabei muss beachtet werden, dass die zu diesem Zeitpunkt bereits hochmolekularen Substanzen bei den tiefen Temperaturen ausfallen können. Die Umsetzung erfolgt dann nicht vollständig. Auch hier sind die einzelnen Polaritätsunterschiede gering. Diese konnten zu farblosen Gläsern säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Hochreine Verbindungen konnten bei den glasbildenden Verbindungen nur schwer erhalten werden.

In Abb. 4.27 sind dazu die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vom einem einfachen Terfluoren, dem Monoborlanylderivat, sowie dem entsprechenden Bisborlanylterfluoren dargestellt.

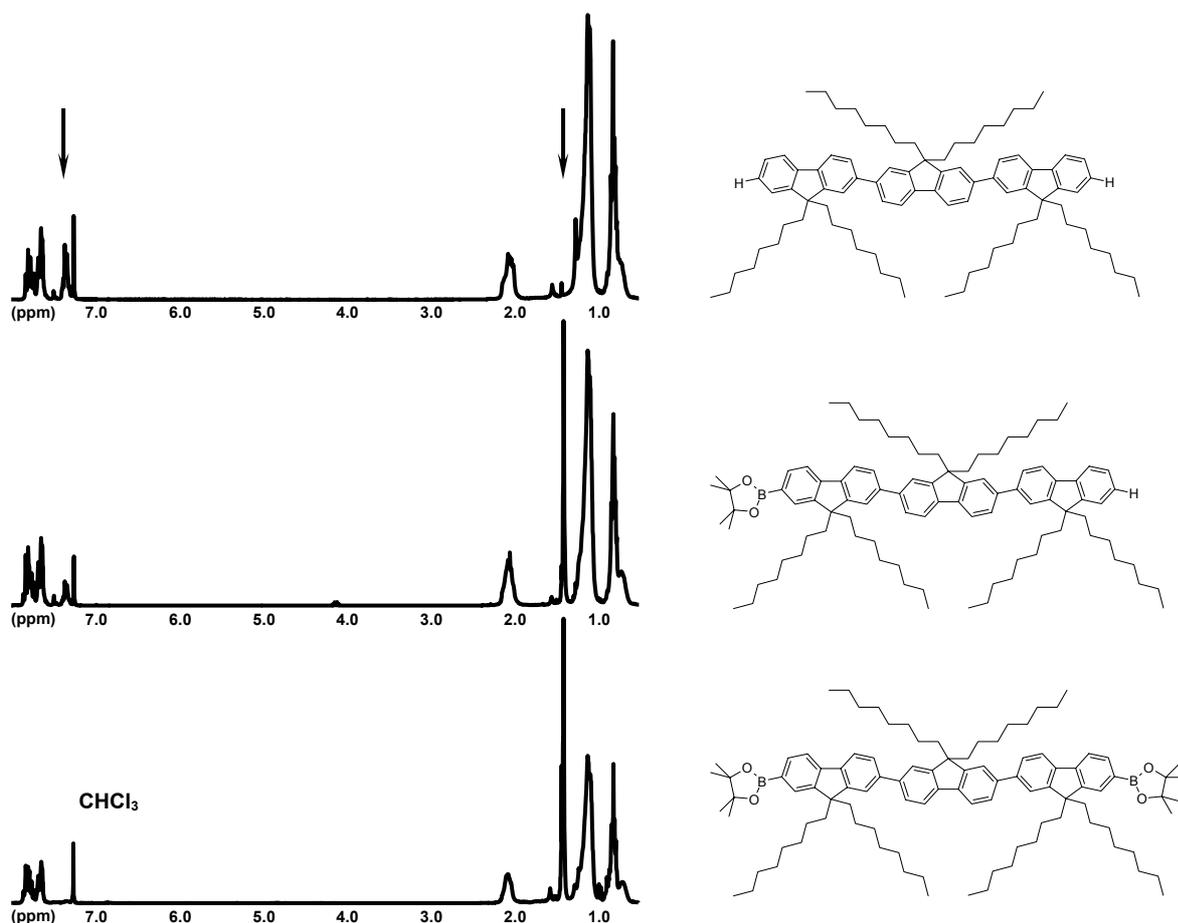


Abb.4.27 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Terfluoren, Monoborlanylterfluoren und Bisborlanylterfluoren (Verbindungen nicht im exp. Teil aufgeführt); zur Interpretation s. Text

Diese sind ähnlich zu den entsprechenden Bromderivaten, haben allerdings den Vorteil zusätzliche, eindeutige Signale aufgrund der vier Methylgruppen eines Boronsäureesters auf-

zuweisen. Die wesentlichen Signale erklären sich wie folgt. Die zwei Arylprotonen in der 2- und 7''-Position der insgesamt 20 aromatischen Protonen des Terfluorens erscheinen unmittelbar neben dem Chloroformsignals des Lösungsmittels bei 7,3 ppm (s. linken Pfeil). In dem Maße, wie die Intensität dieses Signals abnimmt, nimmt die Intensität der Methylgruppen des Borolans zu. So zeigt sich im zweiten Spektrum neben den verbleibenden 19 Arylprotonen das zusätzliche Signal der 12 Methylprotonen des Boronsäureesters bei 1,38 ppm. Im Falle des Bisborolanylderivats ergibt sich ein Verhältnis von 24 Methylprotonen bei 1,38 ppm zu den verbleibenden 18 Arylprotonen. Das Arylsignal bei 7,3 ppm ist gänzlich verschwunden.

Die Umsetzung solcher Bisborolanylterfluorene mit 2-Bromcarbazolderivaten ergab schließlich das Pentamer. Die endständigen Carbazole ermöglichen hierbei einen hinreichend großen Polaritätsunterschied, so dass eine effektive Aufreinigung durch Säulenchromatographie erfolgen kann. Die Ausbeuten im letzten Schritt liegen zwischen 24-58% nach Säulenchromatographie. Dies liegt zum einen an den nicht optimierten Kupplungsbedingungen und zum anderen an einer schwierigeren Aufreinigung der Dibrom- bzw. Bisborolanylterfluorene. Daneben dürfen auch hier die auftretenden Nebenreaktionen, wie Deboronierung und Borolanyl-Borolanylkupplung nicht vernachlässigt werden.

Unter Bezug auf Abb. 4.26 wäre nach dem jetzigen Kenntnistand eine Abwandlung der Syntheseroute wohl vorteilhaft, nämlich die Kupplung von Dibromterfluorenen mit Monoborolanylcarbazolen unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und $(o\text{-tol})_3\text{P}$ als Katalysatorsystem anstelle von Bisborolanylterfluorenen mit Monobromcarbazolen wie in Abb. 4.26 dargestellt. Dieser Weg verkürzt die Synthese um eine Stufe, umgeht die Aufreinigung der Bisborolanylterfluorene und die Kupplung führt zu weitaus höheren Ausbeuten, da die o. g. Nebenreaktionen nicht ausschlaggebend sind. Diese Alternative war zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht bekannt.

Neben den oben dargestellten gemischten pentameren CFFFC-Verbindungen wurden auch Pentamere mit einem CFCFC-Aromatenmuster hergestellt. Das Syntheschema ist in Abb. 4.28 dargestellt. Dabei sollte gezielt die Reaktionsverlangsamung, die bei unterschiedlich reaktiven Aromaten durch den Donoreffekt auftritt, ausgenutzt werden. Dazu wurden Monobromcarbazole mit Diborolanylfluorenen im Verhältnis 2/3 bei 60°C gekuppelt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Reaktion wurde nach einer Stunde unterbrochen. Man erhält das 9-Alkyl-2-[9,9-dialkyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-fluoren-2-yl]-7-methoxy-carbazol nach Säulenchromatographie zu 58%. Diese Reaktion konnte durch Temperaturkontrolle weiter optimiert werden. Während - wie oben dargelegt- bifunktionelle einfache Fluorene selbst bei Raumtemperatur Produktgemische ergeben, bleibt die Reaktion eines Diborolanylfluorens mit einem Monobromcarbazol quantitativ auf der Stufe des Dimers stehen. Die Reaktivität eines solchen Dimers ist offensichtlich zu gering, um das Trimer zu bilden. Die typischen Nebenreaktionen können aufgrund der niedrigeren Temperatur vermieden werden. Dieses Monoborolanyldimer kann schließlich mit einem weiteren Dibromcarbazol zum Pentamer gekuppelt werden.

Dabei konnte das Pentamer mit einer 90%igen Ausbeute bei einer 95%igen Reinheit nach Säulenchromatographie erhalten werden.

Die Synthese ist im experimentellen Teil aufgeführt.

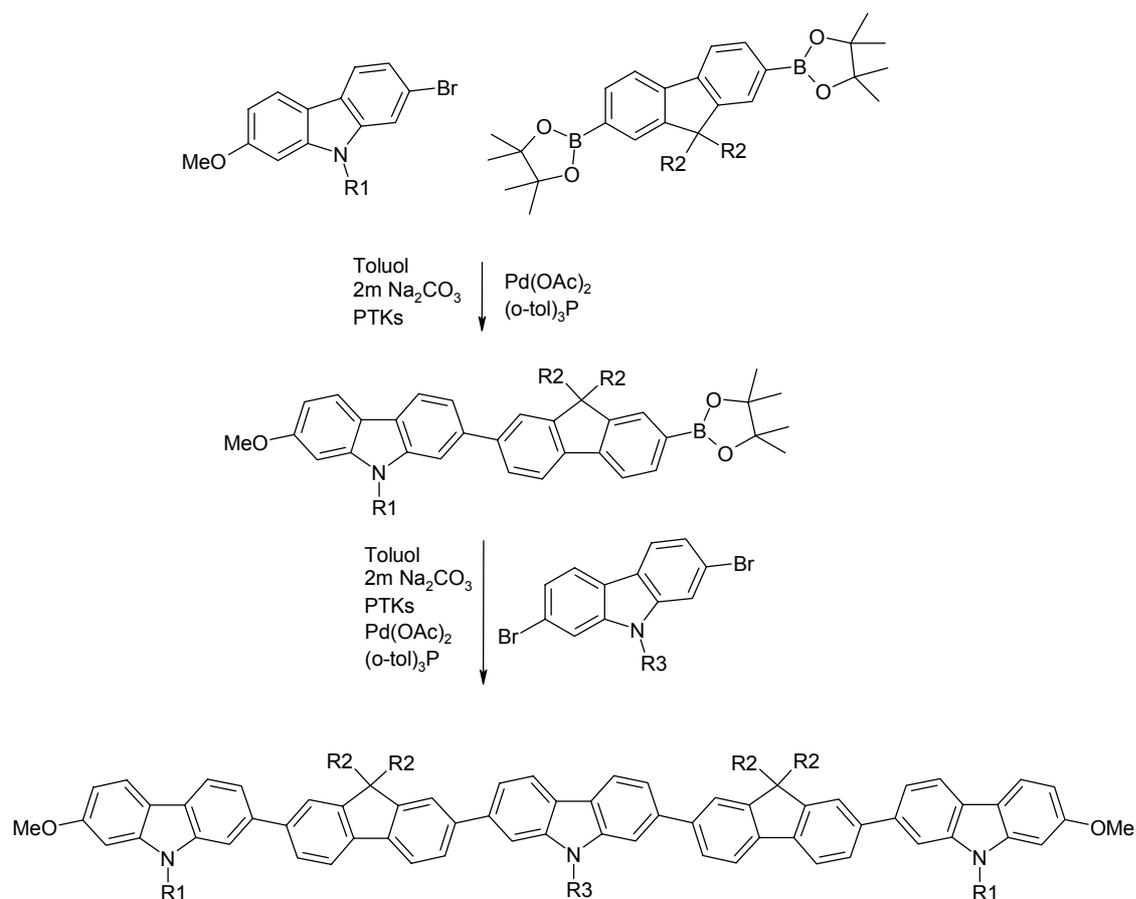
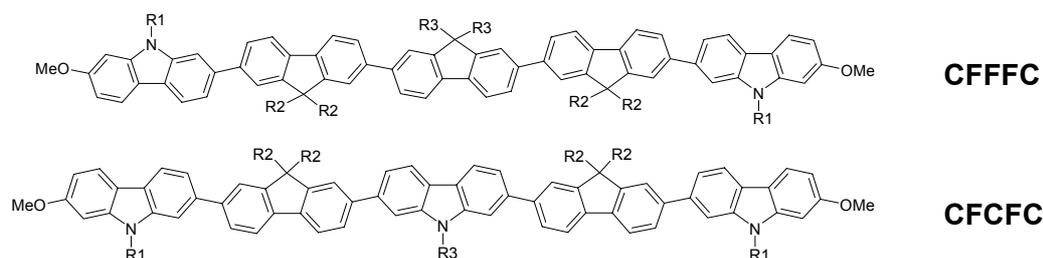


Abb.4.28 Reaktionsschema zu CFCFC[R1,R2,R3,R2,R1]OC₁

Die gesamten Pentamere sind in Tab. 4.6 dargestellt.

Tab 4.6 Nomenklatur und Alkylsubstitution der synthetisierten Pentamere

Pentamer	R1	R2	R3	R4	M [g/mol]
CFFFC[1,2-6,4,2-6,1]OC ₁	Me	EtHex	n-Bu	OCH ₃	1474,23
CFFFC[2,2-6,4,2-6,2]OC ₁	Et	EtHex	n-Bu	OCH ₃	1502,28
CFFFC[1,8,4,8,1]OC ₁	Me	n-Oct	n-Bu	OCH ₃	1474,23
CFFFC[2,8,4,8,2]OC ₁	Et	n-Oct	n-Bu	OCH ₃	1502,28
CFCFC[1-3,4,2-6,4,1-3]OC ₁	sec-Bu	n-Bu	EtHex	OCH ₃	1334,94



4.6 Thermische Eigenschaften der Trimere und Pentamere

Ziel der Synthese war es, molekular einheitliche, flüssigkristalline Verbindungen herzustellen. Sollen solche Verbindungen als halbleitendes Material in elektronischen Bauteilen zum Einsatz kommen, müssen diese zusätzlich gute Filmbildungseigenschaften und eine geringe Kristallisationstendenz aufweisen.

Gute Filmbildungseigenschaften sind für homogene und defektfreie Schichten notwendig. Dies ist i.a. eine Besonderheit der Polymere. Die Filmbildungseigenschaften von niedermolekularen konjugierten Verbindungen können über die Alkylsubstitution gesteuert werden. Die Alkylsubstitution hat auch Einfluss auf die Kristallisation. Lange und verzweigte Ketten vermindern die Kristallisationsgeschwindigkeit. Dies ist eine notwendig, wenn eine Orientierung der flüssigkristallinen Phase durch Temperprozesse erfolgen soll.

Die Kenntnis aller thermischen Phasenübergänge ist demnach ein wesentlicher Aspekt.

Das Einstellen einer flüssigkristallinen Phase bei Polyfluorenen wird mit der klassischen Gittertheorie von Flory begründet ^[348, 391]. Dieser zufolge bedarf es bei starren, stäbchenförmigen Molekülen mindestens eines Achsenverhältnisses (Länge/Durchmesser) von größer 6.4, damit sich eine nematische Phase ausbildet ^[379, 380]. Je höher dieses Achsenverhältnis ist, umso mehr wird die Phase stabilisiert.

Neben den Polymeren wurden niedermolekulare hexylsubstituierte Oligofluorene von Klaerner et. al. dargestellt. Ein flüssigkristallines Verhalten wurde nicht beschrieben ^[355]. Die Arbeitsgruppe von Wegner et. al. beschäftigte sich mit der Synthese von molekular einheitlichen Oligofluorenen mit Ethylhexyl-Ketten. Dabei zeigte sich, dass in einer homologen Reihe ($n=2-7$) ^[392] flüssigkristalline Phasen erst ab dem Quinquefluoren ^[392, 393] beobachtet werden konnten. Daneben wurden molekular einheitliche Oligofluorene (Pentamer, Heptamer und Dodecamer) mit zum Teil unterschiedlichen Alkylsubstitutionsmuster von Chen et. al. hergestellt, welche flüssigkristallines Verhalten aufweisen ^[394, 395].

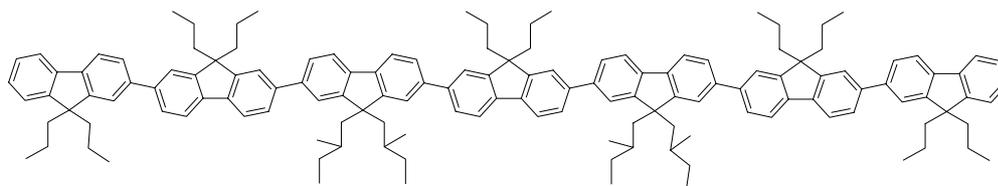


Abb. 4.29 Struktur des molekular einheitlichen Fluoren-Heptameren von Chen et. al. mit dem Phasenverhalten: $g 150 n 365 i$ (nach ^[394])

Aus Arbeiten von M. Jandke dagegen konnte geschlossen werden, dass unterschiedlich substituierte Pentamere praktisch immer, aber auch einige Trimere, zu nematische Phasen führen. Da bis dato keine einfachen Terfluorene mit flüssigkristallinen Phasen bekannt sind, muss angenommen werden, dass hier neben den Alkylsubstitutionsmuster in den entsprechenden 9-Positionen die endständigen flexiblen Alkyloxysubstituenten in 2,7"-Position einen Einfluss auf das Achsenverhältnis haben.

Im Folgenden wird nun auf das thermische Verhalten gemischter Carbazol- und Fluorenverbindungen eingegangen.

Die Zersetzungstemperaturen liegen, wie für aromatisch-konjugierte Systeme häufig beobachtet, über 350°C. Dabei gilt dasselbe zu beachten wie bereits bei den sternförmigen Ver-

bindungen ausgeführt. Unter Sauerstoff erfolgt eine Oxidation der 9-Position des Fluoren zum Fluorenon bei Temperaturen über 200°C (s. Kap.3.6.4).

In Tabelle 4.7 sind die Phasenübergänge der hier synthetisierten Trimere und Pentamere aufgeführt. Die Übergangsenthalpien flüssigkristallin - isotrop ($\Delta H_{n,i}$) sind in den differentialkalorimetrischen Kurven zumeist deutlich zu erkennen. Die Übergangstemperaturen ($T_{n,i}$) wurden mittels Polarisationsmikroskopie bestätigt.

Typische DSC-Kurven sind in Abb. 4.30 und Abb. 4.31 dargestellt.

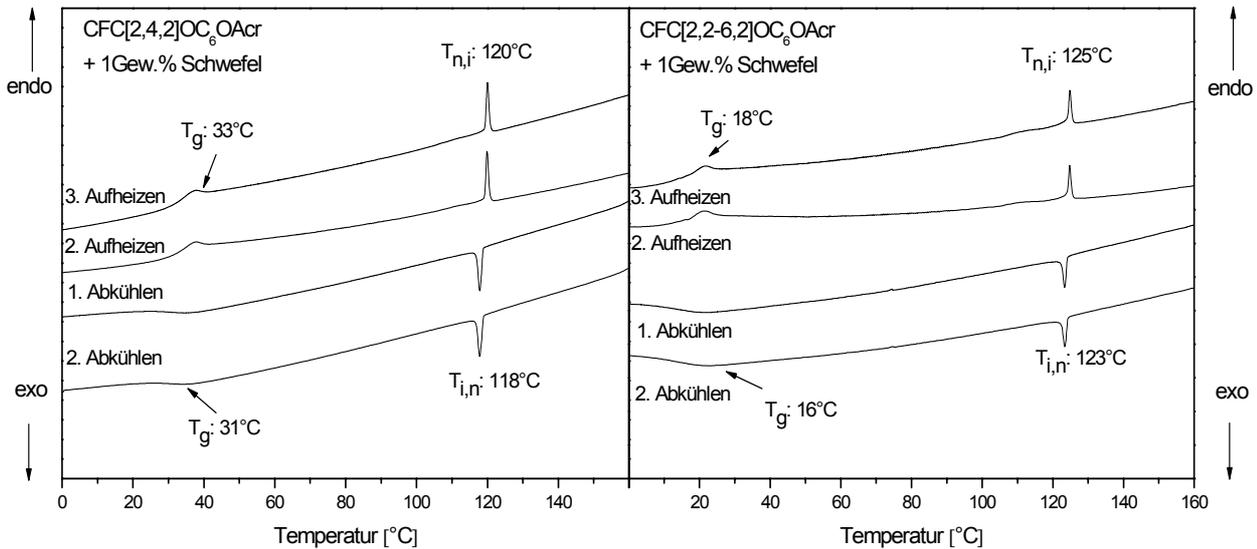


Abb. 4.30 DSC-Scans von gefriergetrockneten Lösungen von trimeren Reaktivmesogene (CFC[2,4,2]OC₆OAc und CFC[2,2-6,2]OC₆OAc) und 1Gew.% Schwefel als Inhibitor (Aufheiz- und Abkühlrate: 10K/min; unter N₂-Atmosphäre)

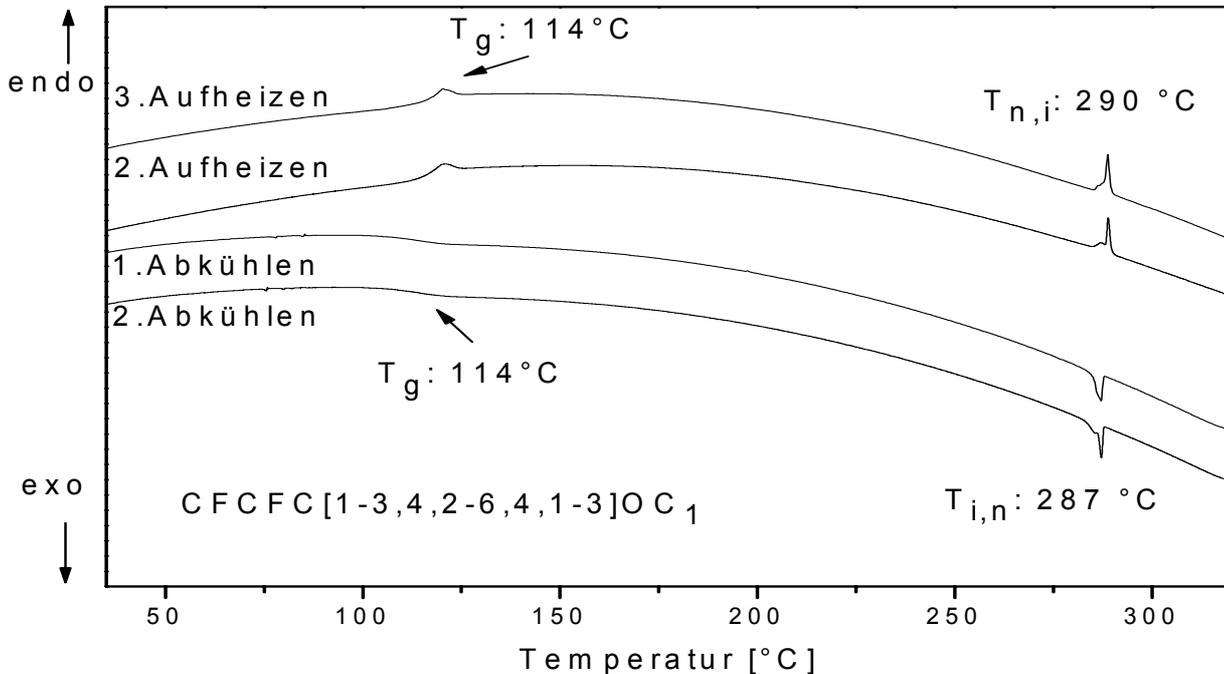


Abb. 4.31 DSC-Scans des pentameren CFCFC[1,3,4,2-6,4,3-1]OC₁ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10K/min; unter N₂-Atmosphäre)

Tab.4.7 Phasenverhalten von 2,7-verknüpften Trimere und Pentamere

Trimer	2. Aufheizen	2.Abkühlen	$\Delta H_{n,i}$ [kJ/mol] ¹⁾
CFC[1,2-6,1]OC ₁	g73n259i	i258n73g	1,52
CFC[2,2-6,2]OC ₁	g64n240i	i238n60g	1,76
CFC[2,4,2]OC ₁	g97n269i ⁷⁾	i268n96g	2,39
CFC[2-3,2-3,2-3]OC ₁ ⁴⁾	g85(n ₁ 178)n ₂ 182i	i180n ₂ (176n ₁)83g	1,39
CFC[1-3,1-3,1-3]OC ₁	g188i	i115g	-
CFC[2-3,4,2-3]OC ₁	g89n176i ⁸⁾	i171n88g	1,33 ³⁾
CFC[1-3,4,1-3]OC ₁	g101i	i97g	-
CFC[1-3,2-6,1-3]OC ₁	g64n143i	i142n63g	1,19
CFC[2-6,2-3,2-6]OC ₁	g59n134i	i132n58g	1,13
CFC[2-6,4,2-6]H	g52n81i	i78n50g	1,46
CFC[2-6,4,2-6]OC ₁	g64n130i	i125n59g	1,18
CFC[2,4,2]OC ₆ OH ²⁾	g64n130i	i130n63g	0,59
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OH ²⁾	g49n168i	i167n46g	1,25
CFC[2,4,2]OC ₆ OCH ₃ ²⁾	g59(n ₁ 153)n ₂ 159i	i158n ₂ (152n ₁)58g	1,56
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OCH ₃ ²⁾	g37(n ₁ 151)n ₂ 155i	i154n ₂ (150n ₁)35g	1,65
CFC[2,4,2]OC ₆ OAc ⁶⁾	g33n120i	i118n31g	1,35
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OAc ⁶⁾	g18n125i	i123n16g	0,98
Pentamer	2. Aufheizen	2.Abkühlen	ΔH_{Lc} [kJ/mol] ¹⁾
CFFFC[1,2-6,4,2-6,1]OC ₁	g86n>330i	i>330n85g	n.d. ¹⁰⁾
CFFFC[2,2-6,4,2-6,2]OC ₁	g81n>330i	i>330n80g	n.d. ¹⁰⁾
CFFFC[1,8,4,8,1]OC ₁	g75n230i	i228n74g	2,53
CFFFC[2,8,4,8,2]OC ₁	g64n198i ⁹⁾	i187n63g	2,15
CFCFC[1-3,4,2-6,4,1-3]OC ₁	g114(n ₁ 287)n ₂ 290i	i287n ₂ (285n ₁)114g	1,98

1) Werte aus DSC-Messungen (2. Aufheizen, 10K/min, unter N₂-Atmosphäre)

2) Synthese der Verbindung ist nicht im exp. Teil aufgeführt

3) Werte aus den 1.Abkühlkurven

4) Schmelzpunkt beobachtet beim 3.Aufheizen

5) Werte aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen (10K/min, unter N₂ gemessen)

6) Bestimmt unter Zusatz von 1-Gew.% Schwefel als Stabilisator

7) Rekrystallisationspeak bei 146°C; Schmelzpunkt bei 238°C

8) Rekrystallisationspeak bei 173°C; Schmelzpunkt bei 205°C

9) Rekrystallisationspeak bei 146°C; Schmelzpunkt bei 180°C

10) n. d.: nicht detektierbar (außerhalb des Messbereichs)

Im Falle der Reaktivmesogene (Abb. 4.30) musste bei den DSC-Messungen ein Gew.-% Schwefel als Inhibitor hinzugesetzt werden, um eine thermisch induzierte Vernetzungsreaktion der Acrylatgruppen zu vermeiden.

Die erste Aufheizkurve ist zumeist abhängig von der thermischen Vorgeschichte der Verbindungen verschieden von den weiteren Kurven. In den Abbildungen sind daher jeweils die zweiten und dritten Aufheizkurven sowie die ersten und zweiten Abkühlkurven dargestellt. Sie sollen eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Phasenübergänge veranschaulichen. In allen Kurven sind nur Glasübergänge und Klärenthalpien zu beobachten. Kristallisations-, Rekristallisations- oder Schmelzprozesse finden nicht statt. Die Abbildungen zeigen, dass die unterschiedlichen Auf- und Abkühlkurven praktisch identisch sind. Die Unterkühlung der nematischen Phaseübergänge ist mit wenigen °C typischerweise gering. Die jeweiligen Klärenthalpien sind praktisch identisch.

Neben den dargestellten Beispielen in den Abbildungen können alle Verbindungen ohne Rekristallisation unter eine Glasübergangstemperatur unterkühlt werden.

Ebenso zeigen alle Verbindungen bis auf zwei Ausnahmen, nämlich CFC[1-3,1-3,1-3]C₁ und CFC[1-3,4,1-3]C₁, flüssigkristalline Phasenübergänge.

Die sec-Butyl-Gruppen bei den beiden Trimeren erweisen sich zwar als äußerst günstig zur Glasbildung, scheinen aber auch die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase zu verhindern. Ähnliches konnte von M. Sonntag bei nichtfunktionalisierten Tercarbazolen CCC[1-3,1-3,1-3]H und Terfluorenen FFF[1-3,1-3,1-3]H beobachtet werden ^[307]. Erstaunlicherweise zeigten die entsprechenden Isobutylderivate FFF[2-3,2-3,2-3]H und CCC[2-3,2-3,2-3]H ebenso wenig ein flüssigkristallines Verhalten, im Gegensatz zu den gemischt verknüpften Derivat CFC[2-3,2-3,2-3]OC₁. Die flüssigkristalline Phase mag hierbei nicht zwingend auf die beiden zusätzlichen Methoxygruppen zurückzuführen sein. Der Vergleich von CFC[2-6,4,2-6]H mit CFC[2-6,4,2-6]OC₁ zeigt, dass die Übergangstemperatur $T_{n,i}$ zwar beim Bismethoxyderivat um ca. 40°C höher ist, die Klärenthalpie $\Delta H_{n,i}$ der nichtfunktionalisierten Verbindung ist mit 1,46 kJ/mol um 25% größer. Im Vergleich dazu sind die Klärenthalpien $\Delta H_{n,i}$ von funktionalisierten Terfluorene und sogar Quinquefluorenen mit ~0,4-0,7 kJ/mol um einen Faktor 2-3 kleiner als bei den hier dargestellten CFC-Trimeren. Vermutlich ist das flüssigkristalline Verhalten nicht nur auf die Substitution und damit das Verringern oder Vergrößern des entsprechenden Achsenverhältnisses zurückzuführen. Wie auch von Flory erwähnt, kann die Polarisierbarkeit und intermolekulare Wechselwirkungen von Mesogenen eine Rolle spielen ^[380]. Allgemein ist die Polarisierbarkeit mit dem Dipolmoment korreliert. Möglicherweise wirkt sich bei den 2,7-verknüpften Verbindungen der CFC-Aufbau günstiger auf das Gesamtdipolmoment aus als eine FFF-, CCC- oder FCF-Verknüpfung. Bis dato bleibt es unklar, wieso bevorzugt Trimere mit einem CFC-Aromatenmuster flüssigkristallines Verhalten zeigen.

Betrachtet man die Glasübergangstemperaturen von den methoxysubstituierten Verbindungen (allg. Form: CFC[R1,R2,R1]OC₁), so erkennt man ein Absinken der T_g s mit steigender Anzahl aller Alkylkohlenstoffen in den 9-Positionen der jeweiligen Fluorene und Carbazole. Eine Ausnahme bilden die iso-Butyl-Verbindungen. Sie sind wie tert-Butyl- und iso-Propylgruppen vergleichsweise starr und rotationsgehindert. Dieses Verhalten kann auf die unterschiedlichen Beiträge zur Entropie aufgrund von verschiedenen Isomeren und Konformationsmöglichkeiten der Alkylketten zurückgeführt werden. Dieses ist ähnlich zu dem bereits beschriebenen Zusammenhängen bei den organischen Gläsern (Kap.3.4). Aufgrund der

verschiedenen Alkylkettenmuster und der unterschiedlich verzweigten Alkane können quantitative Aussagen über die Lage der Glasübergangstemperaturen und dem Molekulargewicht oder den Alkylketten nur schwer hergestellt werden.

Anders dagegen scheinen die Verhältnisse bei den Übergangstemperaturen der flüssigkristallinen zur isotropen Phase. Betrachtet man die Klärtemperaturen von CFC[2,2-6,2]OC₁ und CFC[2-6,2-3,2-6]OC₁ so ist zwar die Anzahl der Alkylkohlenstoffe vergleichbar, die Klärtemperaturen hingegen differieren um über 100°C. Offensichtlich ergibt sich hier eine Abhängigkeit von Klärtemperatur und dem Alkylsubstitutionsmuster von Trimeren mit der allg. Formel von CFC[R1,R2,R1]OC₁. Die Klärtemperaturen sind dabei besonders hoch, wenn die Alkylgruppen der endständigen Aromaten (R1) besonders klein sind. Die Größe der Alkylgruppe im mittleren Aromaten spielt dabei eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die Lage der Klärtemperaturen. Um dies zu verdeutlichen sind solche Trimere in Tab.4.7 in der Reihe kurze R1-Gruppen (Methyl bzw. Ethyl), mittlere R1-Gruppen (Butylisomere) und lange (2-Ethylhexyl) R1-Gruppen unterteilt.

Im Anschluss an die methoxysubstituierten Trimere folgen die weiteren 2,7''-funktionalisierten Trimere. Dabei kann nun bei gleich bleibendem Alkylkettenaromatenmuster CFC[R1,R2,R1] und unterschiedlichen endständigen Gruppierungen OC₁, OC₆OH, OC₆OCH₃ und OC₆OAc ein ähnlicher Effekt beobachtet werden. Erwartungsgemäß sinken die Glasübergangstemperaturen T_g und die Klärtemperaturen T_{n,i} von CFC-Verbindungen mit zunehmender Länge der endständigen Reste.

Tab.4.8 Zusammenhang zwischen den endständigen Resten und den Übergangstemperaturen von CFC-Trimeren

R	T _g [°C]	T _{n,i} [°C]	T _g [°C]	T _{n,i} [°C]
	CFC[2,2-6,2]R		CFC[2,4,2]R	
OC ₁	64 ↓	240 ↓	97 ↓	269 ↓
OC ₆ OH	49 ↓	168 ↓	64 ↓	(130) ↓
OC ₆ OCH ₃	37 ↓	155 ↓	59 ↓	159 ↓
OC ₆ OAc	18	125	33	120

Wie oben dargestellt sinken die Klärtemperaturen zunächst stark und anschließend langsam. Die lange Spacergruppe scheint demnach den Effekt der kurzen R1-Gruppe zu nivellieren. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man, wenn man die Klärtemperaturen mit den Klärenthalpien vergleicht. In den Bismethoxycarbazolyfluoren steigt mit steigender Klärtemperatur die Klärenthalpie (s. Abb. 4.32).

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Übergangstemperaturen und der Klärenthalpie lässt sich folgendermaßen veranschaulichen. Prinzipiell steigt die Glasübergangstemperatur mit den Konformationsmöglichkeiten der Alkylketten in einem Molekül. Auch wenn ein quantitativer Zusammenhang nicht möglich ist, so steigen dennoch die Klärtemperaturen. Diese sind wie dargestellt, abhängig vom Alkylsubstitutionsmuster. Die Frage die man sich stellen muss ist, inwiefern hängen die Konformationsmöglichkeiten und das Substitutionsmuster mit den Längen/Breitenverhältnis zusammen, welches letztlich die Bildung und daher die Stabilität einer flüssigkristallinen Phase beschreibt.

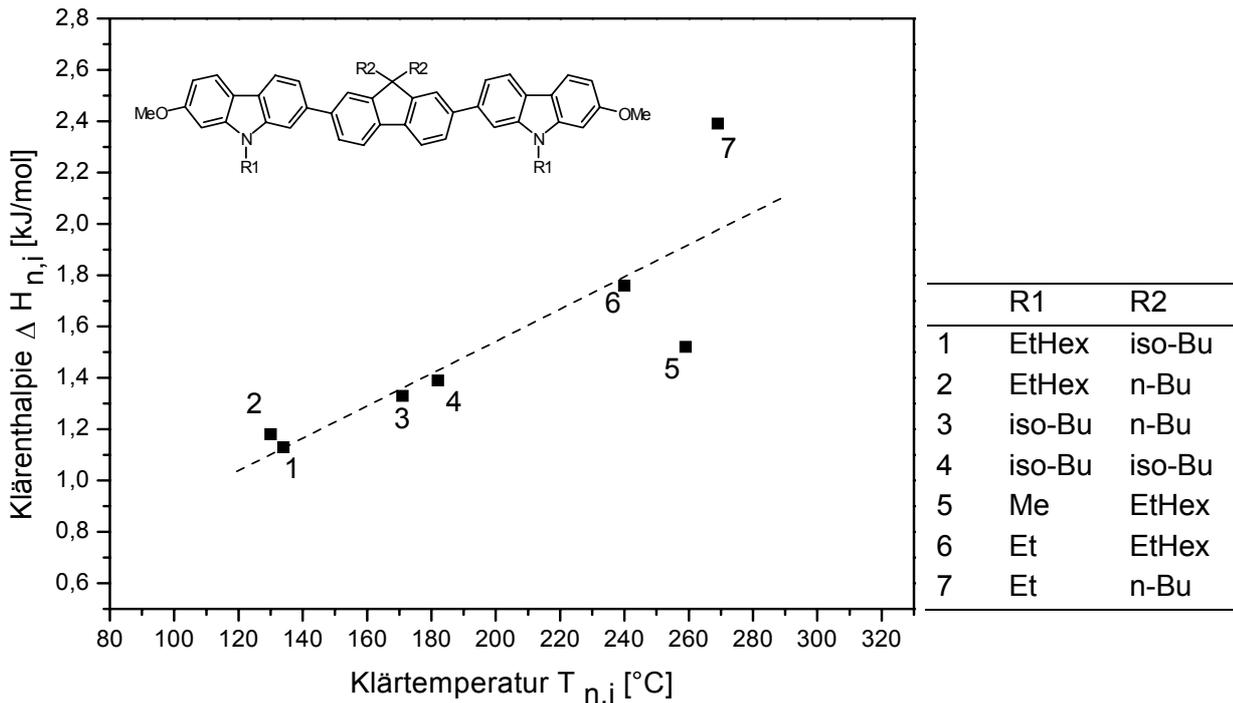


Abb. 4.32 Auftragung der Klärtemperaturen $T_{n,i}$ gegen die Klärenthalpien $\Delta H_{n,i}$ bei Bismethoxycarbazolylverbindungen (der lineare Fit dient nur zur Veranschaulichung und muss nicht die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegeln)

Kurze endständige Alkylketten verringern die effektive Breite und Erhöhen die Stabilität des steifen stäbchenförmigen Grundgerüsts. In Analogie zu oben gesagten kann dieser Effekt durch Verlängerung der 2,7''-Position nivelliert werden. Der Vergleich der entsprechenden Bismethoxy- mit den Bisacrylatverbindungen zeigt, dass sowohl die Klärtemperaturen als auch die Klärenthalpien halbiert werden. Eine Vergrößerung des Achsenverhältnisses findet praktisch nicht statt und vermehrtes Einführen flexibler Alkylketten (Konformationsmöglichkeiten) erniedrigt die Stabilität des Phasenübergangs.

Prinzipiell ist es verständlich, dass im Falle der Pentamere durch das längere aromatische Gerüst die Klärenthalpien (~ 2 kJ/mol) entsprechend größer sind. Die Verhältnisse sind dabei komplexer, denn die Anordnungsmöglichkeiten bzgl. des aromatischen und aliphatischen Substitutionsmusters sind weitaus vielfältiger. Auch zeigt der Vergleich, der Klärenthalpien mit dem Klärtemperaturen der unterschiedlichen Pentamere mit den CFC-Trimeren, dass ein Zusammenhang nur zwischen vergleichbaren Familien hergestellt werden kann.

Allerdings sind die Zusammenhänge bezüglich der Übergangstemperaturen bei den Pentameren in ähnlicher Weise herzustellen. Eine Verkürzung der R1-Alkylgruppe um eine Methylengruppe hebt die Glasübergangstemperatur um $\sim 5^\circ\text{C}$ steigen. Bei der Substitution von Ethylhexylgruppen gegen n-Octylgruppen sinkt die T_g um $\sim 15^\circ\text{C}$. Letztere haben erwartungsgemäß die Tendenz leichter zu kristallisieren als die Ethylhexylderivate. Analog zu den Trimeren mit kurzen R1-Gruppen sind auch hier die Klärtemperaturen sehr hoch. Im Falle der Pentamere mit Ethylhexylgruppen konnte eine flüssigkristalline Phase mittels Polarisationsmikroskopie gefunden werden. Die Klärtemperaturen liegen allerdings über den detektierbaren Bereich der Meßmethoden (Polarisationsmikroskopie: max. 330°C ; DSC: typischerweise bis $\sim 330^\circ\text{C}$) bzw. oberhalb von der Zersetzungstemperatur ($T_{\text{dec.}} \sim 360^\circ\text{C}$) der Verbindungen.

Einige der Trimere und Pentamere zeigen reproduzierbar in den Aufheiz- und Abkühlkurven zwei nahe beieinander liegende Maxima beim Übergang der flüssigkristallinen in die isotrope Phase. Ein solches Verhalten wurde bereits bei homologen Fluorenen in ähnlicher Form beobachtet^[90], welches zweier nematischer Phasenübergänge zugeschrieben wurde. Möglicherweise mag dies auch hier zutreffen.

4.7 Polarisationsmikroskopische Untersuchungen von linearen konjugierten Verbindungen

Die linear konjugierten Verbindungen wurden auch mittels Polarisationsmikroskopie untersucht.

Dabei erfolgte die Bestimmung der Phasenübergänge stets unter Schutzgas (N_2). Die häufig hohen Übergangstemperaturen führen unter Sauerstoff in den typisch dünnen Schichten zu einer schnellen Degradation der Verbindungen (s. Kap.3.6.4), so dass die einzelnen Übergänge nicht mehr reproduzierbar zu bestimmen sind.

Die Polarisationsmikroskopie dient zum einen zur Bestätigung der Phasenübergangstemperaturen am Glasübergang, sowie an dem Übergang flüssigkristallin und isotrop. Daneben können die typischen Texturen einen Aufschluss über die Art der flüssigkristallinen Phase geben. Solche Aufnahmen sind in Abb. 4.33 und Abb. 4.34 dargestellt.

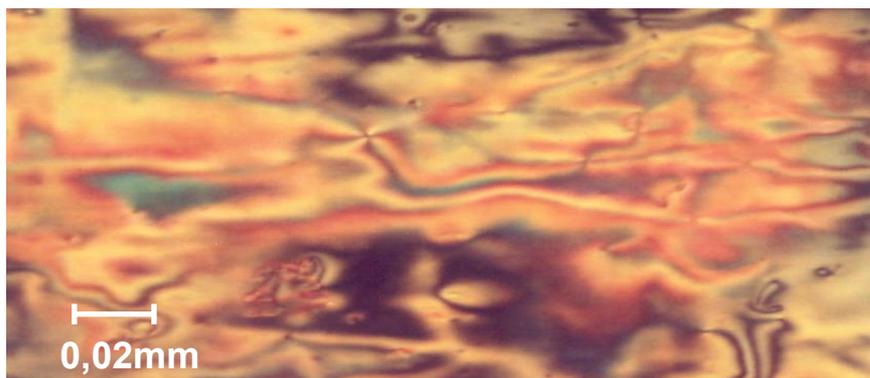


Abb.4.33 Polarisationsmikroskopische Aufnahme von CFC[2,6-2,2]OC₁ kurz vor dem Klärpunkt mit 1-Gew.% Schwefel zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (ohne λ -Blättchen); Heizrate:10K/min; unter N_2



Abb.4.34 Polarisationsmikroskopische Aufnahme von CFFFC[2,2-6,4,2-6,2]OC₁ zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (ohne λ -Blättchen); Aufnahme in der LC-Phase bei 200°C; Heizrate:10K/min; unter N_2

Während der Bestimmung wurden dabei Aufheizraten von 10K/min und Abkühlraten von 1K/min verwendet. Bei den Aufheizraten beobachtet man dabei dieselben Übergangstemperaturen wie diese aus den DSC-Messungen erhalten wurden. Der dort dargestellte Übergang erster Ordnung ist demnach eindeutig einem flüssigkristallinen Phasenübergang zuzuordnen. Die langsamen Abkühlraten ermöglichen dabei eine günstigere Ausbildung der flüssigkristallinen Phase. Daneben zeigt sich auch, dass selbst bei langsameren Abkühlraten (im Vergleich zu der DSC-Bestimmung) die Verbindungen nicht rekristallisieren.

Unter dem Polarisationsmikroskop können schlieren- und mosaikartige Texturen ausgemacht werden. Solche Texturen werden auch bei Oligo- oder Polyfluorenen beobachtet. Diese Texturen werden i.a. einem nematischen Phasenübergang zugeordnet.

4.8 Röntgenuntersuchungen von linearen Trimeren

Röntgenuntersuchungen können ebenfalls einen Einblick in die morphologische Struktur von Verbindungen geben.

Die Vorgehensweise und die Meßmethode wurden bereits in Kap.3.5.3 beschrieben. Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen 2,7-verknüpften Verbindungen sind in Abb. 4.35 dargestellt. Zur Verdeutlichung sind dabei mehrere Streukurven aus ^[90] dargestellt. Das Phasenverhalten der Verbindungen und die Messtemperaturen sind in Tab. 4.9 und die wesentlichen Daten in Tab. 4.10 zusammengefasst.

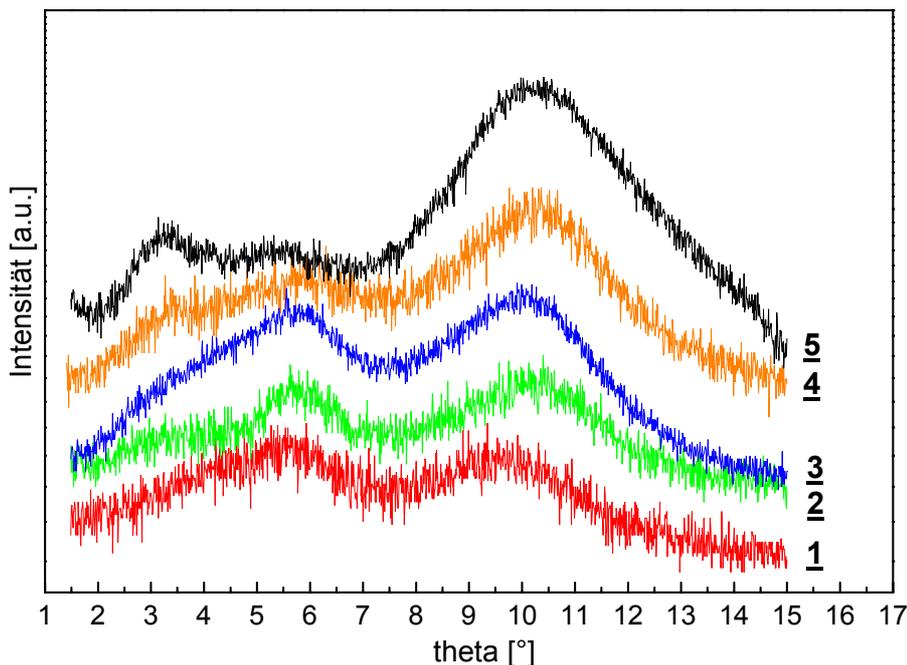


Abb. 4.35 Röntgendiffraktogramme von 2,7-verknüpften Trimeren und Pentameren auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen; zu den Bezeichnungen und den Aufnahmebedingungen s. Tab. 4.9; 1-4 aus ^[90]

Tab. 4.9 Messbedingungen und Phasenverhalten von 2,7-verknüpften Verbindungen

Verbindung	Messtemperatur [°C]	Phasenverhalten [°C]
1 FFFFF[2-6,2-6,4,2-6,2-6] OC ₆ OH ¹⁾	25	g 35 n ₁ 150 n ₂ 200 i ²⁾
2 FFFFF[2-6,2-6,4,2-6,2-6] OC ₆ OH ¹⁾	180	g 35 n ₁ 150 n ₂ 200 i ²⁾
3 FFFFF[2-6,2-6,4,2-6,2-6]OC ₆ OAc ¹⁾	100	g -10 n 123 I
4 FFF[2-6,4,2-6]OC ₆ OAc ¹⁾	35	g -10 n 38 i ³⁾
5 CFC[2-6,3-2,2-6]OC ₁	25	g 59 n 134 I

1) aus ^[90]

2) Schmelz- bzw. Rekristallisationspeak bei ~105°C beobachtet

3) möglicher Schmelzpeak beobachtet

Die Aufnahmen der Diffraktogramme erfolgten dabei nahe am Klärpunkt der flüssigkristallinen Phase oder bei Raumtemperatur. Für die Aufnahmen bei Raumtemperatur wurden die Proben abgeschreckt, so dass ein nematisches Glas erhalten wurde. Diese Vorgehensweise ist dabei ähnlich, wie für das Poly(dioctylfluoren) beschrieben ^[396]. In den Streukurven können keine scharfen Signale beobachtet werden, welches auf eine teil- oder polykristalline Morphologie schließen lässt. Dabei sind mehrere Halos zu erkennen. Im Allgemeinen wird dies auf die Streuung von Aryl- und Alkylgruppen zurückgeführt ^[330, 331]. Ein solches Streuzentrum mag z.B. der Durchmesser eines Moleküls bzw. der mittlere Abstand zu seinem nächsten Nachbarn sein ^[328]. Der Vergleich zeigt, dass das Röntgendiffraktogramm des Trimers CFC[2-6,3-2,2-6]OC₁ deutlich verschieden zu dem eines sternförmigen Moleküls (s. Abb. 3.28) und zu dem eines gewinkelten Molekül (s. Abb. 5.8) auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen ist. Allerdings sind sie Streukurven recht ähnlich zu weiteren 2,7-verknüpften Fluorenderivaten (s. Abb. 4.35). Die einzelnen Maxima sind in Tab. 4.10 aufgeführt.

Tab. 4.10 Maxima der Streukurven von 2,7-verknüpften Verbindungen

Verbindung	Maxima der Streukurven					
	[°]	Å ³⁾	[°]	Å ³⁾	[°]	Å ³⁾
1 FFFFF[2-6,2-6,4,2-6,2-6] OC ₆ OH ¹⁾	9,6	4,6	5,5	8,0	-	-
2 FFFFF[2-6,2-6,4,2-6,2-6] OC ₆ OH ¹⁾	10,1	4,4	5,7	7,8	3,2	13,8
3 FFFFF[2-6,2-6,4,2-6,2-6]OC ₆ OAc ¹⁾	10,0	4,4	5,7	7,8	3,3 ²⁾	13,4
4 FFF[2-6,4,2-6]OC ₆ OAc ¹⁾	10,2	4,3	5,8	7,6	3,4	13,0
5 CFC[2-6,3-2,2-6]OC ₁	10,1	4,4	5,5	8,0	3,3	13,4

1) aus ^[90]

2) Schulter

3) berechnet nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung (s. Gl. 3.6)

Die berechneten Abstände bzw. Längen nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung (Gl. 3.6) sind dabei recht ähnlich, so dass man annehmen mag, dass bei den 2,7-verknüpften Verbindungen die Ursache für die Röntgenstreuung wohl vergleichbar sein muss.

Zur Interpretation gilt es folgendes zu bedenken. Für die pentamere Verbindung **3** ergibt sich nach Force-Field-Kalkulation für eine vollständig ausgestreckte Konformation eine Moleküllänge von nahezu 70 Å ^[90]. Im Falle des Trimers **5** mag man dabei eine Länge ca. 30 Å an-

nehmen (bzgl. der Länge von CFC-Moleküle s. auch Abb. 4.12). Die Streumaxima dürften daher nicht auf die Länge solcher Moleküle zurückzuführen sein. Falls die Länge bei dieser Methode nicht ausschlaggebend ist, sollte ein Vergleich mit Diffraktogrammen von Polyfluorenen möglich sein. Nach Grell et. al. erhält man für ein nematisches Glas von Poly(dioctylfluoren) die Braggabstände 4,4 Å und 16 Å, welche der ‚Breite‘ und der ‚Tiefe‘ des Polyfluorens zuzuordnen seien. Dass solche Moleküle sehr viel tiefer als breit sind, liegt daran, dass die Alkylketten – anders als in gewöhnliche kettensteifen Polymeren – quasi senkrecht zum Polymerrückrat liegen (Abb. 4.36).

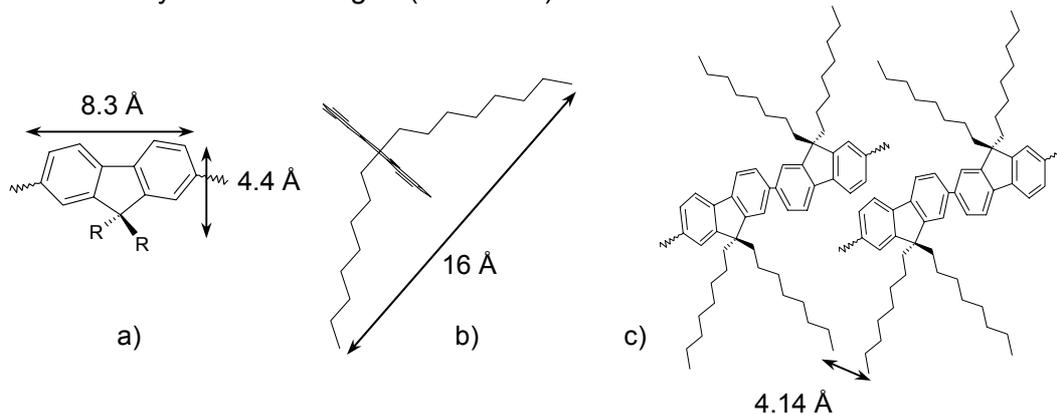


Abb. 4.36 Nichtmaßstabsgetreue Modellvorstellung von Poly(dioctylfluorens) nach Grell et. al.: a) Fluoren in der Papierebene; die *n*-Octylreste *R* ragen aus der Ebene; eine Fluoreneinheit besitzt nach Force-Field-Kalkulation eine Länge von 8.3 Å^[397]; daneben mit angedeutet ist die Breite des Poly(dioctylfluorens) von 4.4 Å^[396]. b) Fluoren senkrecht zur Ebene; *n*-Octylketten in der Ebene (Schema in Analogie zu^[350]); der berechnete Abstand zweier Octylketten ergibt sich zu 21 Å; der röntgenographisch gefundene Abstand beträgt 16 Å^[396]. c) die *n*-Octylketten intercalieren zwischen den einzelnen Fluoreneinheiten; der meridionale Reflex entspricht dabei exakt einer halben Fluoreneinheit von 4.14 Å^[396]

Die kalkulierten und optimierten Abständen (Tiefe) von einem Ethylhexylderivat betragen zwischen 15.1 Å und 16.7 Å. Der effektive optimierte Durchmesser sei 15.9 Å^[350] (gemessen: 14.4 Å^[398]). Demnach mögen hier die durchschnittlichen ‚Tiefen‘ (s. Abb. 4.36b) einem durchschnittlichen Abstand von 13.5 Å zuzuordnen sein. Des weiteren wird darauf hingewiesen, dass das Maximum bei ~5.6° (~7.9 Å) für das Poly(dioctylfluorens)^[90] im Gegensatz zu den ethylhexylsubstituierten Polyfluorenen (gemessen: 8.3 Å^[398]) nicht beobachtet wird. Dabei mag man aufgrund der sperrigeren Substituenten annehmen, dass es sich hier um die Breite der Moleküle handelt. Ebenso werden hier wie bei dem ethylhexylsubstituierten Polyfluoren Streumaxima bei 10° (~4,4 Å) gefunden. Dies mag möglicherweise aufgrund der wenig geordneten Morphologie auf einen Alkyl-Alkyl-Abstand, wie in Abb. 3.28 zurückzuführen sein. Die Intercalation von Alkylketten mag hier eher nicht beobachtet werden (s. hierzu Lit.^[396, 399]).

4.9 Optische Eigenschaften

Die optische Spektroskopie gibt einen Einblick in die elektronische Struktur von Verbindungen. Zusammen mit weiteren Daten, wie aus cyclovoltammetrischen Untersuchungen lassen sich die wesentlichen elektronischen Niveaus ableiten. Aus den Absorptionsspektren kann die optische Bandlücke bestimmt werden. Die hier dargestellten Verbindungen sind aller-

dings nicht trivial zu verstehen. Unterschiedliche Konjugation führt zu komplexen Absorptionsspektren. Einleitendes dazu wurde bereits in Kap.3.6.1 beschrieben.

In Abbildung 4.37 sind die Absorptionsspektren und Photolumineszenzspektren verschiedener linearer 2,7-verknüpfter Trimere, sowie verschieden gewinkelter Trimere dargestellt. Alle Spektren wurden in THF-Lösungen aufgenommen.

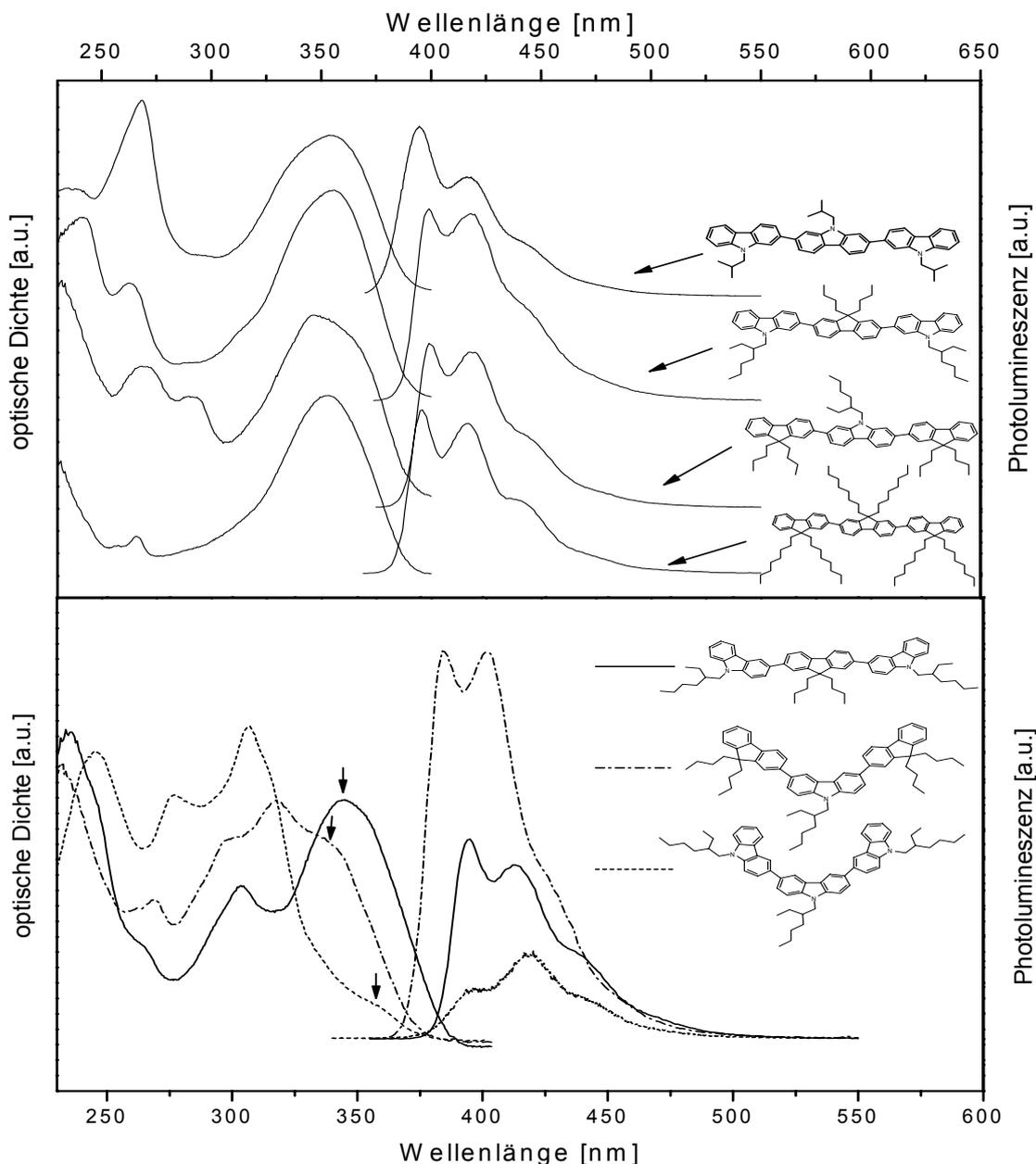


Abb. 4.37 Absorptions- und Photolumineszenzspektren trimerer Modellverbindungen (Synthese und Aufnahme des 2,7-verknüpften Tercarbazols erfolgte von M. Sonntag und des 3,6-verknüpften Tercarbazols von J. Ostrauskaite; Synthese der 2,7-Terfluorens ist nicht im exp. Teil aufgeführt); die Pfeile in der unteren Darstellung zeigen auf das rotverschobenste Maximum der Absorption; Aufnahmen in THF; Konzentration: Absorption: 10^{-6} mol/l; Photolumineszenz: 10^{-4} mol/l (Konzentration unbekannt für das [3,3':6',3'']-Tercarbazol)

Im Falle der linearen Trimere (Abb. 4.37 oben) zeigt sich, dass diese ein intensives Maximum bei ~ 352 nm in den Absorptionsspektren aufweisen. Die entsprechenden Photolumineszenzspektren zeigen bei vergleichbarer Konzentration eine vergleichbar intensive blaue Fluoreszenz. Die ersten vibronischen Übergänge variieren dabei von 394-399 nm. Die zwei-

ten und dritten sind mit 417 nm und 444 nm praktisch identisch. Man kann also annehmen, dass es sich hier um praktisch denselben π - π^* -Übergang handelt. Die konjugierte Einheit ist in allen Verbindungen ein Sexiphenylanalogon.

Die Absorptionsspektren der gewinkelten Verbindungen sind deutlich verschieden und komplexer. Ähnlich gewinkelte Verbindungen und deren optischen Eigenschaften in Kap.5.4 beschrieben. Die rotverschobenen Maxima befinden sich dabei bei 334>345>355 nm für die Moleküle 3,6-Bis(fluoren-2-yl)carbazol>2,7-Bis(carbazol-3-yl)fluoren>[3,3':6',3'']-Tercarbazol. Die Rotverschiebung mag dabei nicht allein auf eine höhere Anzahl an Carbazolstickstoffe zurückzuführen sein (1>2>3), sondern neben dem auch auf die einzelnen konjugierten Einheiten (hier: Aminoterphenyl; 4,4''''-Diaminoquaterphenyl; Benzidin). Weiterhin sehr auffällig ist die deutliche Intensitätsabnahme dieses Maximums in Richtung 2,7-Bis(carbazol-3-yl)fluoren<3,6-Bis(fluoren-2-yl)carbazol<<[3,3':6',3'']-Tercarbazol. Möglicherweise spielt hierbei die Zahl der Phenylgruppen pro konjugierter Einheit eine Rolle (4<3<<2). Allerdings wurde in Abb. 3.34 bei den sternförmigen Verbindungen mit ähnlichen konjugierten Einheiten, wie hier für das 3,6-Bis(fluoren-2-yl)carbazol und dem [3,3':6',3'']-Tercarbazol, gezeigt, dass dort diese Maxima durchaus intensitätsstark sind. Demnach mag die Abnahme der Intensität auf die hier steiferen Strukturen und auf den zunehmend gewinkelten Charakter der Verbindungen in der Reihenfolge [3,2':7',3'']>[2,3':6',2'']>[3,3':6',3''] zurückzuführen sein.

Die Photolumineszenzspektren besitzen erwartungsgemäß einen Stokesshift von ca. 40nm. Eine weiterführende Interpretation der 3,6-verknüpften Tercarbazole erfolgt in Kap.5.4.

Nach dem Vergleich der Modellverbindungen werden sind nachfolgend die flüssigkristallinen 2,7-verknüpften Trimere und Pentamere vorgestellt. Dabei stellt sich in erster Linie die Frage, wie wirkt sich die elektronenschiebende Methoxygruppe auf die Absorption und wie die Konjugationserhöhung von einem Trimer zum Pentamer. Aus dem oben dargestellten kann bereits vermutet werden, dass das rotverschobenste Maximum eines CFCFC-Pentameren mit dem eines CFFFC-Pentameren identisch ist. Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren sind in Abb. 4.38 dargestellt.

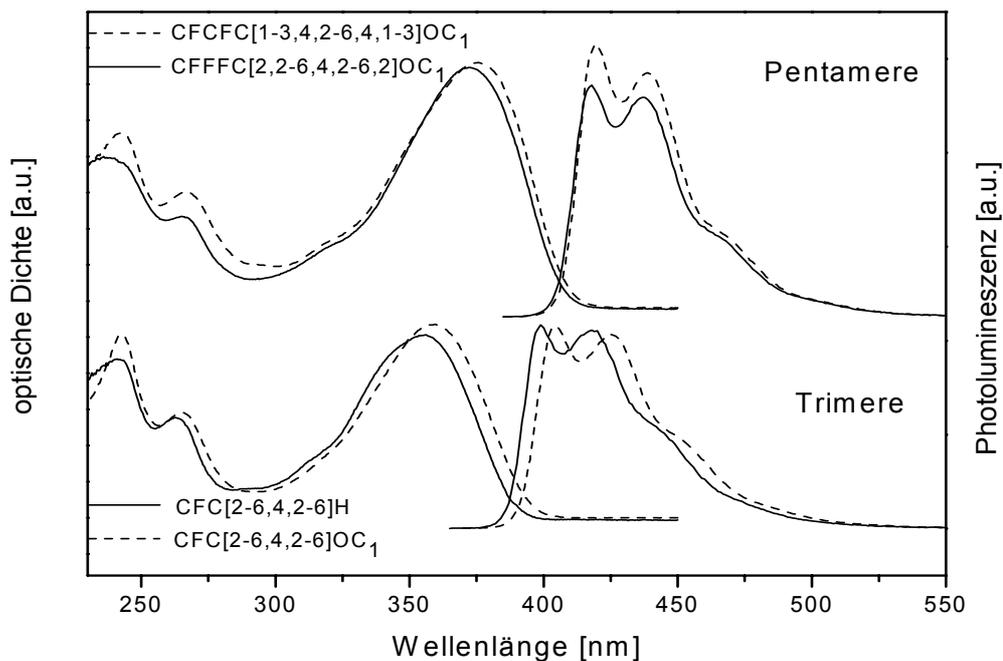


Abb. 4.38 Absorptions- und Photolumineszenzspektren 2,7-verknüpfter trimerer und pentamerer Verbindungen; Aufnahmen in THF; Konzentration: Absorption: 10^{-6} mol/l; Photolumineszenz: 10^{-4} mol/l

Im Falle der Trimere zeigt sich, dass der Einfluss der Methoxygruppe zwar sichtbar allerdings gering ist. So verschiebt sich das Maximum des rotverschobenen $\pi-\pi^*$ -Übergangs von 354 nm nach 358 nm. Entsprechend sind die einzelnen vibronischen Übergänge in den Photolumineszenzspektren um ca. 5 nm rotverschoben. Der Vergleich der funktionalisierten Trimere zu den Pentameren zeigt, dass deren $\pi-\pi^*$ -Übergang um ca. 15 nm rotverschoben bei ~ 374 nm zu beobachten ist. Die Photolumineszenzspektren zeigen dabei Maxima bei 417, 439 und 467 nm. Sie sind dabei praktisch identisch.

4.10 Energieniveaus trimerer Verbindungen

Um einen vollständigen Eindruck über die elektronischen Niveaus der Verbindungen zu erhalten, wurden die Oxidations- und Reduktionspotentiale mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Daraus lassen sich die HOMO-Niveaus ermitteln. Das Prinzip der Cyclovoltammetrie wurde bereits in Kap. 3.7 vorgestellt.

Auch wurde in Kap. 3.7 gezeigt, dass 2-verknüpfte Carbazole in Cyclovoltammogrammen kein stabiles elektrochemisches Verhalten zeigen. Da die Bestimmung in Lösung erfolgt, können keine Rückschlüsse auf das Festkörperverhalten gemacht werden. Allerdings ist die Kenntnis der HOMO-Werte dennoch von Interesse.

Um einen Überblick über das elektrochemische Verhalten von konjugierten Trimere zu erhalten sind die Cyclovoltammogramme einiger Modellverbindungen in Abb. 4.39 dargestellt.

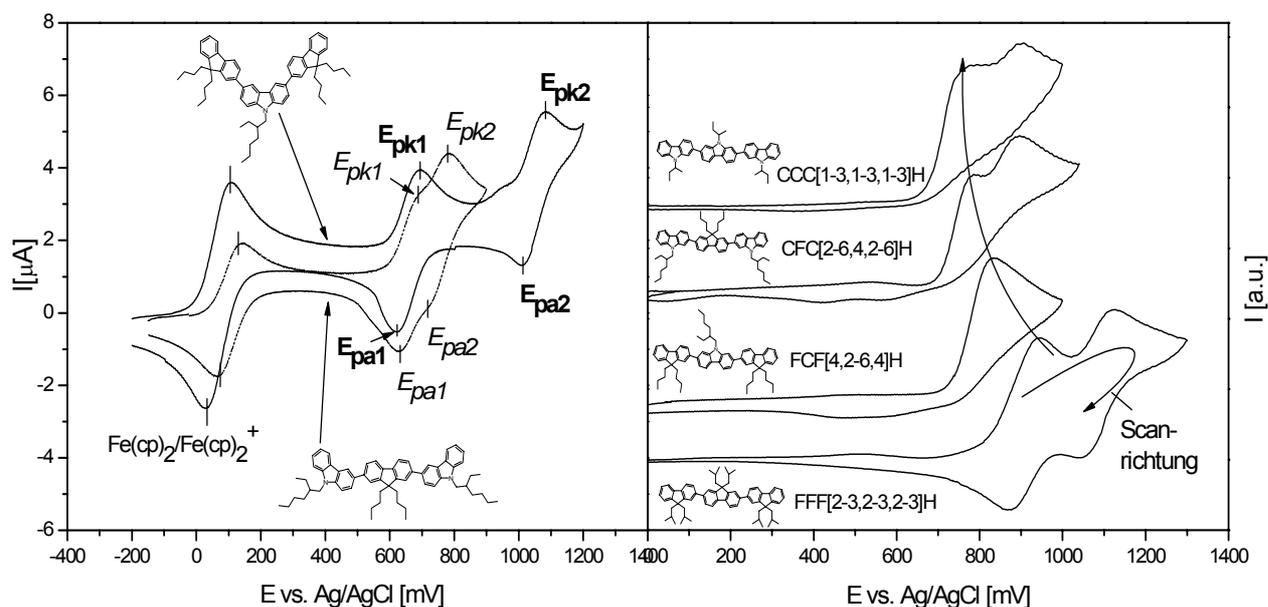


Abb. 4.39 Cyclovoltammogramme verschieden verknüpfter trimerer Modellverbindungen mit TBAPF_6 als Leitsalz; links: gewinkelte Verbindungen mit Ferrocen als Standard gemessen in Methylchlorid (gegen Ag/AgCl -Elektrode); rechts: lineare Verbindungen (gegen Ag/AgCl -Elektrode); $\text{CFC}[2-6,4,2-6]\text{H}$ und $\text{FCF}[4,2-6,4]\text{H}$ in Methylchlorid bestimmt; $\text{CCC}[1-3,1-3,1-3]\text{H}$ und $\text{FFF}[2-3,2-3,2-3]\text{H}$ in Acetonitril bestimmt; der Pfeil im Terfluoren symbolisiert die Abfolge des Vorwärts- und Rückwärtssweeps; Synthese des Terfluorens und Tercarbazols erfolgte von M. Sonntag

Betrachtet man die Cyclovoltammogramme der gewinkelten Verbindungen so zeigen diese ein reversibles Verhalten. Dabei zeigt das gewinkelte 3,6-Bis(fluoren-2-yl)carbazol zwei Halbstufenpotentiale bei 588 und 979 mV gegen den Ferrocenstandard (Abb. 4.39 links; durchgezogen).

genen Linie). Die konjugierte Einheit ist hier ein Aminoterphenyl. Dieses findet man analog auch in einem sternförmigen Molekül mit einem Triphenylaminkern (TFPA). Die Cyclovoltammogramme ist daher ähnlich (s. Abb. 3.44 links). Im Vergleich dazu zeigt das Cyclovoltammogramme des gewinkelten Biscarbazolyfluorens zwei nahe beieinander liegende Halbstufenpotentiale bei 549 mV und 645 mV bzgl. des Ferrocens. Die beiden Stickstoffe im Diaminoquaterphenyl sind räumlich weit getrennt, so dass der gegenseitige Einfluss gering ist. Im Vergleich dazu sind die Verhältnisse bei einem Tercarbazol anders (s. Abb. 5.13). Dabei ist das erste Halbstufenpotential bei 396 mV wohl aufgrund des elektronenreichen mittleren Carbazolstickstoffs relativ niedrig. Die weiteren Oxidation bzw. Reduktionen folgen in jeweils 200 meV Schritten.

In gewinkelten Verbindungen sind also aufgrund unterschiedlicher konjugierter Einheiten die HOMO-Niveaus und die weiteren Halbstufenpotential deutlich verschieden.

Die linearen 2,7-verknüpften Verbindungen besitzen allesamt eine sexiphenylanalogue konjugierte Einheit. Dabei wird das HOMO-Niveau dann lediglich von dem vergleichsweise geringen Elektronendruck des meta-ständigen Stickstoffs beeinflusst. Eine Reihe solcher Modellverbindungen sind dabei im rechten Teil der Abbildung 4.39 dargestellt. Dabei zeigt lediglich das Terfluoren reversibles Verhalten in Lösung. Um eine Tendenz aufzuzeigen werden hier die jeweils ersten Oxidationspotentiale herangezogen. Diese sinken dabei vom Terfluoren über die weiteren Modellverbindungen zum Tercarbazol von $940 > 829 > 780 > 753$ mV. Die Differenz beträgt dabei gerade mal 190 mV. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die ersten Oxidationspotentiale der beiden unterschiedlich verknüpften Tercarbazole (s. Kap. 5.4 bzgl. des 3,6-verknüpften Tercarbazols und Abb. 4.39 bzgl. des 2,7-verknüpften Tercarbazols) um näherungsweise 300 mV. Bei den Trimeren mit mehr als einem Carbazolstickstoff beobachtet man dabei zwei Oxidationspotentiale unter 1000 mV. Eine mögliche Erklärung ist dabei ähnlich zu der des gewinkelten Biscarbazolyfluorens. Die Carbazolstickstoffe im linearen Trimeren sind praktisch voneinander entkoppelt. Allerdings sei hierzu Abb. 4.40 betrachtet, in dem verschiedene Messzyklen eines Bismethoxycarbazolyfluorens dargestellt sind.

Dabei zeigt sich, dass bei mehreren Scans ein weiteres Oxidationspotential bei ca. 540 mV auftritt. Analog dazu nimmt die Intensität des Oxidationspotentials bei ca. 760mV zu, während das ursprüngliche Oxidationspotential bei ca. 670 mV nahezu verschwindet. So wie sich dieses verringert, treten die Maxima der Reduktionspotentiale deutlicher zum Vorschein. Die beiden verbleibenden Halbstufenpotentiale bei 527 mV und 732 mV des fünften Zyklus bezüglich der Ag/AgCl-Elektrode sind dabei in der Lage ähnlich zum denen, wie diese beim TC(2)PA beobachtet wurden (s. Abb. 3.45). Demnach resultiert auch hier eine Stabilisierung der elektronenreichen 3-Position des Carbazols durch eine Dimerisierungsreaktion (s. Abb. 3.46).

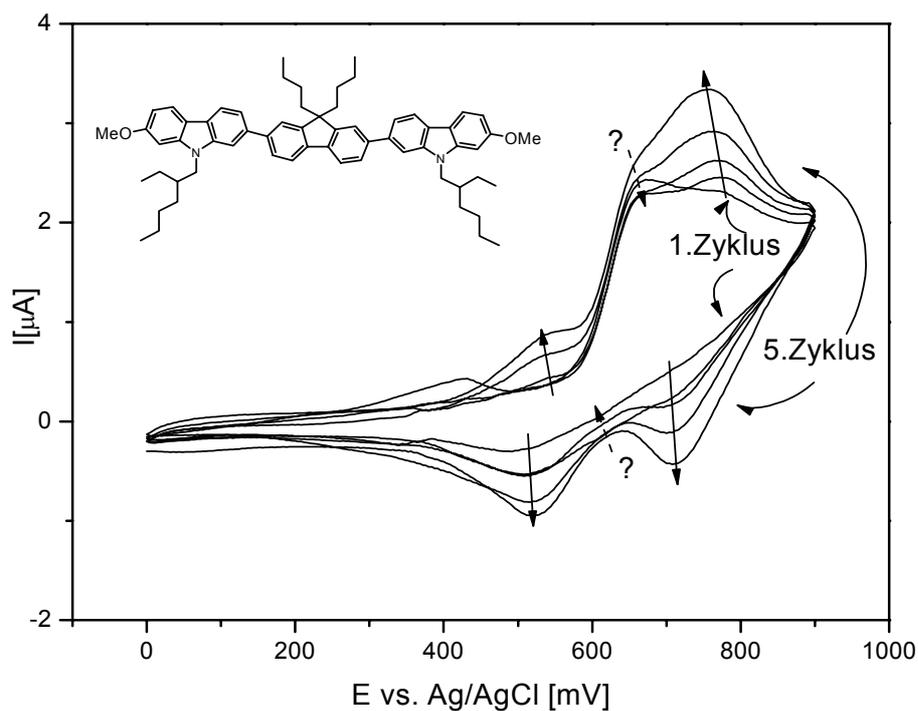


Abb. 4.39 Überlagerte Zyklen cyclicvoltammetrische Scans des 2,7-Bis[9-(2ethylhexyl)-7-methoxycarbazol-2-yl-](9,9-dibutyl)fluorens mit TBAPF_6 als Leitsalz gemessen in Methylenchlorid (gegen Ag/AgCl-Elektrode)

5. N-Arylierte Tercarbazole

Das Ziel des vorangegangenen Kapitels war es, Verbindungen als aktives Lochtransportierendes Material für organische Feldeffekttransistoren herzustellen. Die benötigte hohe Beweglichkeit für eine ausreichende Transistoraktivität soll dabei durch eine höher geordnete Phase, wie beispielsweise eine flüssigkristalline Phase, erreicht werden. Des Weiteren war ein weiterer Aspekt die Synthese von lager- und luftstabilen Materialien. Dies gelang durch die Verwendung von Carbazolen.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit molekular einheitlichen 3,6-verknüpften N-arylierten Carbazololigomeren. Sie sollen in Analogie zu den vorangegangenen linearen Verbindungen auf der Basis von Carbazol und Fluoren lager- und luftstabil sein. Allerdings weisen diese im Gegensatz zu den 2,7-verknüpften Verbindungen keine flüssigkristalline Phase auf. Die hier vorgestellten Verbindungen sind als organische Gläser (s. Kap.3) konzipiert.

Die Transistorbeweglichkeit von amorphen organischen Materialien ist häufig zu gering, um effiziente Transistoren herzustellen (siehe Kap. 4.1.1 und Abb. 4.1). Andererseits sollen organische Transistoren in low-cost-konzipierten integrierten Schaltkreisen Verwendung finden. Prozesstechnisch sind derartige billige Massenprodukte praktisch nur mit verschiedenen Druck- und Printverfahren zu realisieren (s. Kap.1.4). Aufwendige Aufdampf- oder Temperverfahren bei hohen Temperaturen sollten vermieden werden. Von daher wären - vom industriellen Standpunkt aus - amorphe Materialien mit einer hinreichend hohen intrinsischen Beweglichkeit erwünschenswert.

Ein durchaus interessanter Ansatz wurde von der Avecia Company vorgestellt. Dabei handelt es sich um endgecappte oligomere Systeme auf der Basis von konjugierten Triphenylaminen^[400, 401]. Solche Verbindungen sind amorph. Demnach erfolgt der Ladungstransport lediglich über Hoppingprozesse. Dennoch zeigt die patentierte Substanzklasse Transistorbeweglichkeiten von bis zu $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Löcher bei einem On/Off-Verhältnis von mehr als 10^4 ^[241]. Zwar handelt es sich hier ebenfalls um ein optimiertes Device, allerdings ist die Beweglichkeit vergleichbar mit der des flüssigkristallinen F8T2 (Fluorenbisthiophencopolymer) in Multidomänenstruktur. Die typische Beweglichkeit von Transistoren, die aus Precursorpentacen als Ausgangsmaterial erhalten werden^[229], ist im Vergleich dazu um lediglich eine Größenordnung höher. Das parallel zum Substrat orientierte mikrokristalline P3HT, Poly(3-hexylthiophen) sogar um eine Größenordnung kleiner^[361] (s. hierzu Kap. 4.1.2).

Als weitere wesentliche Vorteile kommen hinzu, dass solche Feldeffekttransistoren unverkapselt lagerstabil sind. Sie sind zudem mechanisch robust und widerstehen Temperaturen von über 100°C ohne merkliche Leistungseinbuße oder Degradation^[241].

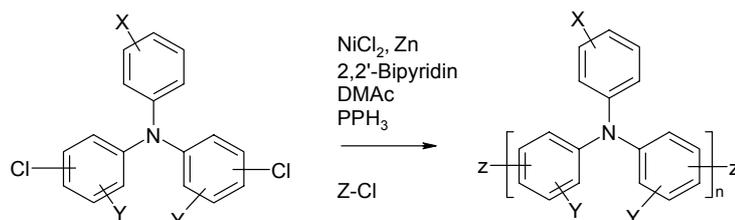


Abb. 5.1 Allgemeines Reaktionsschema zu Triarylaminoligomeren; die yamamotoähnliche Reaktion ist nahezu analog zur Herstellung von Polyfluorenen nach Pei und Yang ^[275] (s. auch. Abb. 3.5d); X, Y stellen typischerweise aliphatische Reste dar im Gegensatz zum aromatischen Endcapper Z ^[400, 401]

Die Synthese der Oligomeren beruht auf einer yamamotoähnlichen Kupplung von Bis(p-chloraryl)-arylaminen unter Ni-Katalyse. Durch die Zugabe von verschiedener Monochlorarylene als Endcapper wird das Molekulargewicht auf 1000-4000 g/mol ($n = 3-12$) geregelt. Durch diese Regulierung können größtenteils lösliche und verarbeitbare Oligomere erhalten werden. Die Glasübergangstemperaturen der typischerweise amorphen Materialien bewegen sich zwischen 100 und 180°C ^[400, 401].

Den Angaben zufolge verbleibt allerdings ein bestimmter Chlorgehalt von wenigen ppm bis zu wenigen Gew.-% im Bulkmaterial ^[400, 401]. Die Uneinheitlichkeit führt zu einem Substanzgemisch mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.

5.1 Syntheseziel

Die Zielmoleküle in diesem Kapitel basieren auf N-arylierten Carbazolen. Strukturell sind 3,6-verknüpfte Carbazole zu 4,4'-verknüpfte Triphenylaminoligomeren ähnlich (s. Abb. 5.2).

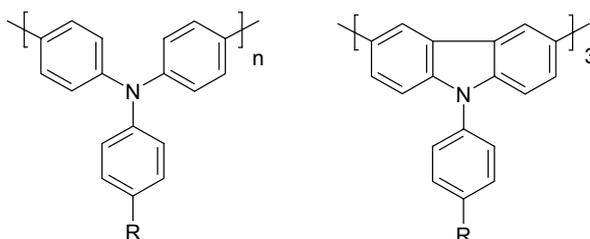


Abb. 5.2 Strukturen von 4,4'-verknüpften Oligotriphenylaminen und einem N-arylierten 3,3':6,3''-Tercarbazol

Dabei soll ein molekular einheitliches Tercarbazol dargestellt werden. Damit sind die elektronischen Eigenschaften von keiner Verteilung abhängig. Die größere Versteifung im Carbazol im Vergleich zum Triphenylamin erhöht die Phasenübergangstemperaturen, so dass auch mit kleinen Molekülgrößen hinreichend hohe Glasübergangstemperaturen möglich sind. Die Alkylreste R haben Einfluss auf die Löslichkeit und Filmbildung des Tercarbazols.

Der gezielte Aufbau eines Tercarbazols bedingt wiederum einen Kreuzkupplungsschritt. Da sich in den vorangegangenen Kapiteln der Aufbau eines konjugierten aromatischen Grundgerüsts via Suzukikupplung als effektiv herausgestellt hat, erfolgt auch hier die Darstellung des

Tercarbazols aus einer Dibromkomponente mit einem Borolanylbaustein. Die Vorzüge der Suzuki-Kupplung wurden bereits in Kap.3.3 ausführlich beschrieben.

Ein neuer Aspekt ist hier allerdings der Aufbau eines N-Aryl-carbazols. Nachfolgend sind die wesentlichen Methoden beschrieben.

5.1.1 Moderne N-Arylierungsmethoden

Die Herstellung der Tercarbazole benötigt in einem vorgelagerten Schritt eine N-Arylierung. Hier sollen die verschiedenen Methoden vorgestellt und die günstigste Variante eruiert werden.

Die einzelnen Monomere (Triphenylaminderivate), wie sie in Abb.5.1 dargestellt sind, werden in einer Ullmananalogen Reaktion von Anilinderivaten mit zwei p-Chlor-iodbenzolen aufgebaut. Prinzipiell ist eine ähnliche Reaktion auch bei Carbazolen (Kupplung von Carbazol mit Iodbenzolen) vorstellbar. Allerdings bedingt die Ullmankupplung große Mengen an (aktivierten) Kupfer und hohe Temperaturen. Die entsprechenden Verbindungen müssen thermisch stabil sein. Neben der Stabilität bedarf es auch einer hinreichenden Selektivität zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen der Aromaten, um hohe Ausbeuten zu erreichen. Eine mögliche Aryl-Aryl-Kupplung muss dabei vermieden werden (s. auch Kap.4.3.1). Daher wurde nach Alternativen für die N-Arylierung von aromatischen Aminen gesucht. Einen Überblick über moderne Aryl-Aminierungs-Kreuzkupplungen wird von Buchwald^[402, 403] und Hartwig^[404] gegeben.

Im Falle der N-Arylierungsmethoden gilt ähnliches wie für die Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden. Die intensiven Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet, mit dem Ziel hocheffiziente Synthesemethoden zu entwickeln, beruhen in erster Linie auf den Verwendungszweck solcher Verbindungen. Sie werden v.a. für den pharmazeutischen und materialwissenschaftlichen Bereich benötigt. In Analogie zu Kap.3.3 sollten Vorteile wie milde Reaktionsbedingungen, nichttoxische Nebenprodukte, hohe Verträglichkeit bzw. Übertragbarkeit der Reaktion im Vordergrund stehen. Daher wurde bevorzugt nach einer geeigneten Übergangsmetallvermittelten Katalyse im Gegensatz zur Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Metallen gesucht. So kommen Pd- und gelegentlich Ni-Katalysatoren zum Einsatz.

Der Katalysezyklus einer Aryl-Aminierungskupplung kann ähnlich wie in Abb. 3.3 formuliert werden. Dieser beinhaltet im ersten Schritt eine oxidative Addition eines Arylhalogenids an den eigentlichen Katalysator, sowie eine reduktive Eliminierung im letzten Schritt unter Rückbildung des Katalysators und der Ar-N-Bildung. Anstatt der Transmetallierung erhält man hier einen Metall-Amido-Komplex unter Austritt des Halogenids. Dieses wird mit einer geeigneten Base abgefangen. Ein möglicher palladiumkatalysierter Zyklus für die N-Arylierung ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

Die elektronenreichen Aromaten benötigen i.a. reaktivere Katalysatorsysteme als dies für die Aryl-Aryl-Kupplung via Suzukikupplung der Fall ist. Die meisten der eingesetzten Katalysatoren sind dabei extrem empfindliche Komplexe. Dies verlangt peinlichst genauen Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Demnach werden häufig Basen, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, wie NaOt-Bu oder EtN₃, verwendet.

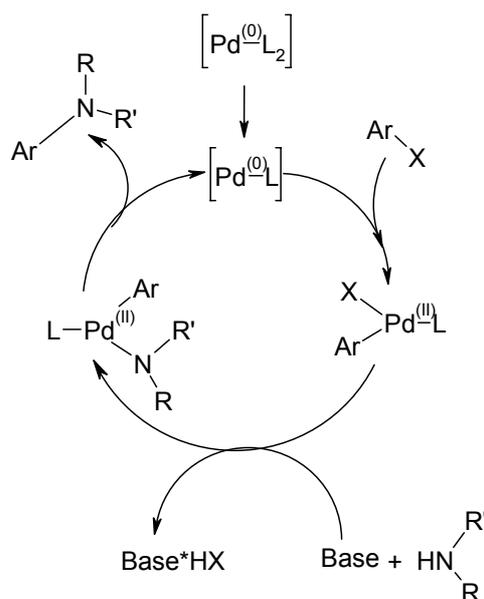


Abb. 5.3 Allgemeiner palladiumkatalysierter Zyklus zur N-Arylierung nach Hartwig^[404]

Neben den Palladiumkatalysierten Methoden wurde kürzlich von Buchwald et. al. eine weitere Methode auf Basis von Kupferkomplexen für N-Aryl-Verknüpfungen beschrieben. Diese basiert auf einer modifizierten Goldbergreaktion (s. Abb.5.4)^[405].

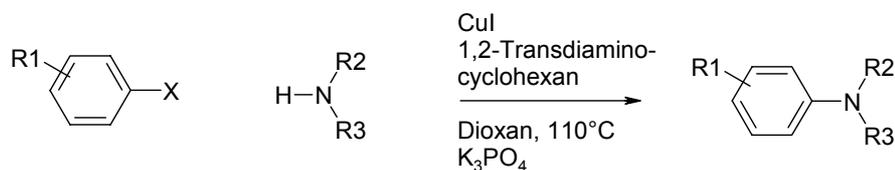


Abb. 5.4 Modifizierte Goldbergreaktion nach Buchwald^[405]

Der Katalysator bildet sich aus CuI und 1,2-Transaminocyclohexan als Ligand. Die beiden Verbindungen werden typischerweise in den Mengen von ~1mol% (CuI) und ~10 mol% (Ligand) eingesetzt. Die N-Arylierung verläuft unter Verwendung von Aryliodiden nahezu quantitativ. Vorteilhaft ist die bessere Handhabbarkeit von Kupferjodid und dem Diaminocyclohexan im Gegensatz zu den palladiumvermittelten Katalysen. Nach Buchwald zufolge ist die Reaktion universeller als Pd-katalysierte Reaktionen^[405].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden schließlich mehrere Möglichkeiten getestet. Eine Möglichkeit ist die palladiumkatalysierte Umsetzung von N-lithiierten Diarylaminen mit Arylbromiden^[406]. Die Reaktion unter Verwendung von Pd(OAc)₂ und (o-tol)₃P^[404], was sich bei den Suzukikupplungen als hochreaktives System herausgestellt hat, erwies sich hier für die N-Arylverknüpfung von Carbazolen als zu unreaktiv.

Die typischen Palladiumkatalysatoren für die N-Arylierung basieren auf stark elektronenreichen Phosphinliganden. Häufig werden Trialkylphosphine, wie z.B. das t-Bu₃P verwendet. Dabei können hohe Ausbeuten mit äußerst geringen Katalysatormengen erreicht werden^[403, 407]. Allerdings sind solch elektronenreiche Liganden wie t-Bu₃P extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, so dass die Reaktion bei der Herstellung von größeren Mengen eines Mo-

nomers nur unter großem Aufwand betrieben werden kann. Dieser Reaktionstyp wurde ebenso nicht weiter verfolgt wurde.

Die vergleichsweise wenig sensitive kupfervermittelte Reaktion ermöglichte einen vergleichsweise einfachen Zugang zu verschiedenen N-Arylcarbazolen und sogar zu funktionalisierten Derivaten. Die Synthesen sind nachfolgend erläutert.

5.1.2 Synthese von N-arylierten Tercarbazolen

Die Synthese der hier dargestellten wohldefinierten Tercarbazole untergliedert sich drei Schritte:

- Herstellung von N-arylierten Bromcarbazolen
 - durch N-Arylierung von Carbazol mit anschließender Bromierung
 - oder durch N-Arylierung von Dibromcarbazol
- Herstellung der Boronsäurekupplungskomponente
- Kupplung von Boronsäureester mit Dibromkomponente zum Tercarbazol

Der gesamte Reaktionsverlauf ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Zur Herstellung von N-arylierten Bromcarbazolen wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt.

Im ersten Fall wurde zunächst Carbazol in einer modifizierten Goldbergreaktion N-aryliert.

Dabei wurde o. g. Synthese etwas abgewandelt. Im Gegensatz zu Buchwalds Synthese wurden hierfür anstatt ein Iodbenzole die Bromderivate verwendet. Brombenzole sind billiger. Zudem sind weitaus mehr Derivate käuflich erhältlich als bei den Iodbenzolen. Aufgrund der geringeren Reaktivität der Brombenzole wurde die Zugabe von CuI von 1mol% auf 10mol% erhöht. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies DMF verwendet. Die Zugabe von 50 Vol.-% absolutem Toluol diente als hochsiedendes Cosolvens. Als Base wurde Kaliumcarbonat verwendet. Die kupferhaltigen Verbindungen können bequem über Alox N entfernt werden. Die N-arylierten Carbazole können durch Umkristallisation aufgereinigt werden. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich ~75%.

Im weiteren Verlauf wurden die entsprechenden N-Arylcarbazole in 3 bzw. 3,6-Position funktionalisiert. Dies erfolgte nach einer Bromierungsvorschrift von Pielichowski^[306]. Danach sollen Carbazole mit molekularem Brom gezielt zu den 3-Bromcarbazol oder 3,6-Dibromcarbazol umgesetzt werden. Eine derartige selektive Monobromierung verläuft möglicherweise nur bei einem nicht N-substituierten Carbazol glatt. Bei der Monobromierung von Carbazolen mit NBS ist bekannt, dass sich stets ein statistisches Produktgemisch ergibt. Dabei verringert sich die Ausbeute an 3-Bromcarbazolderivaten bei 9-substituierten Carbazolen^[387].

Bei der Umsetzung der N-arylierten Carbazole mit 2 Molen Brom in Methylenchlorid könnten die 3,6-dibromierten Carbazole in 64%iger Ausbeute erhalten. Die Herstellung des Monobromderivats verläuft weitaus weniger zufrieden stellend. Unter Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel erhält man ein statistisches Produktgemisch. Selbst unter steter Eiskühlung konnte die entsprechenden 3,6-Dibromcarbazol-, 3-Bromcarbazol- und Carbazolderivate identifiziert werden.

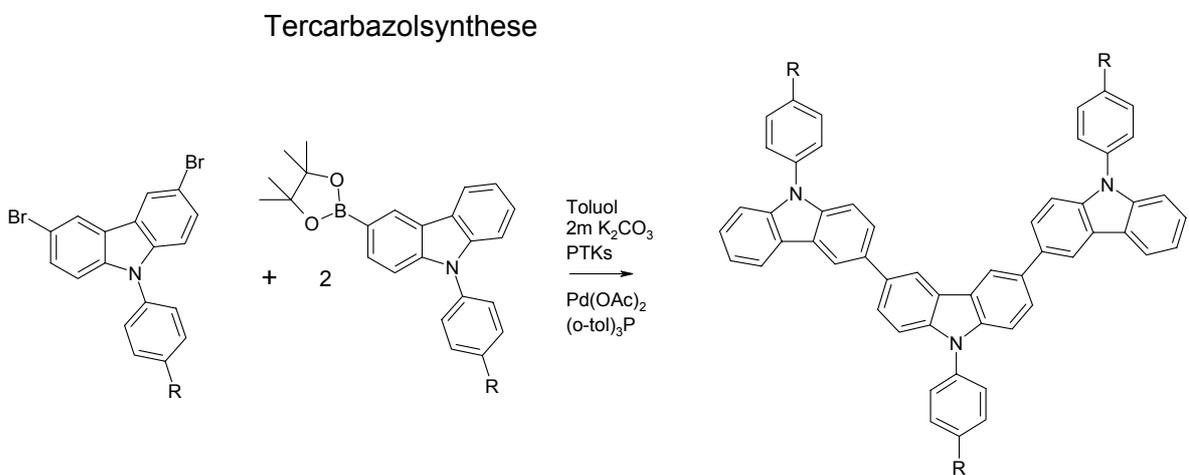
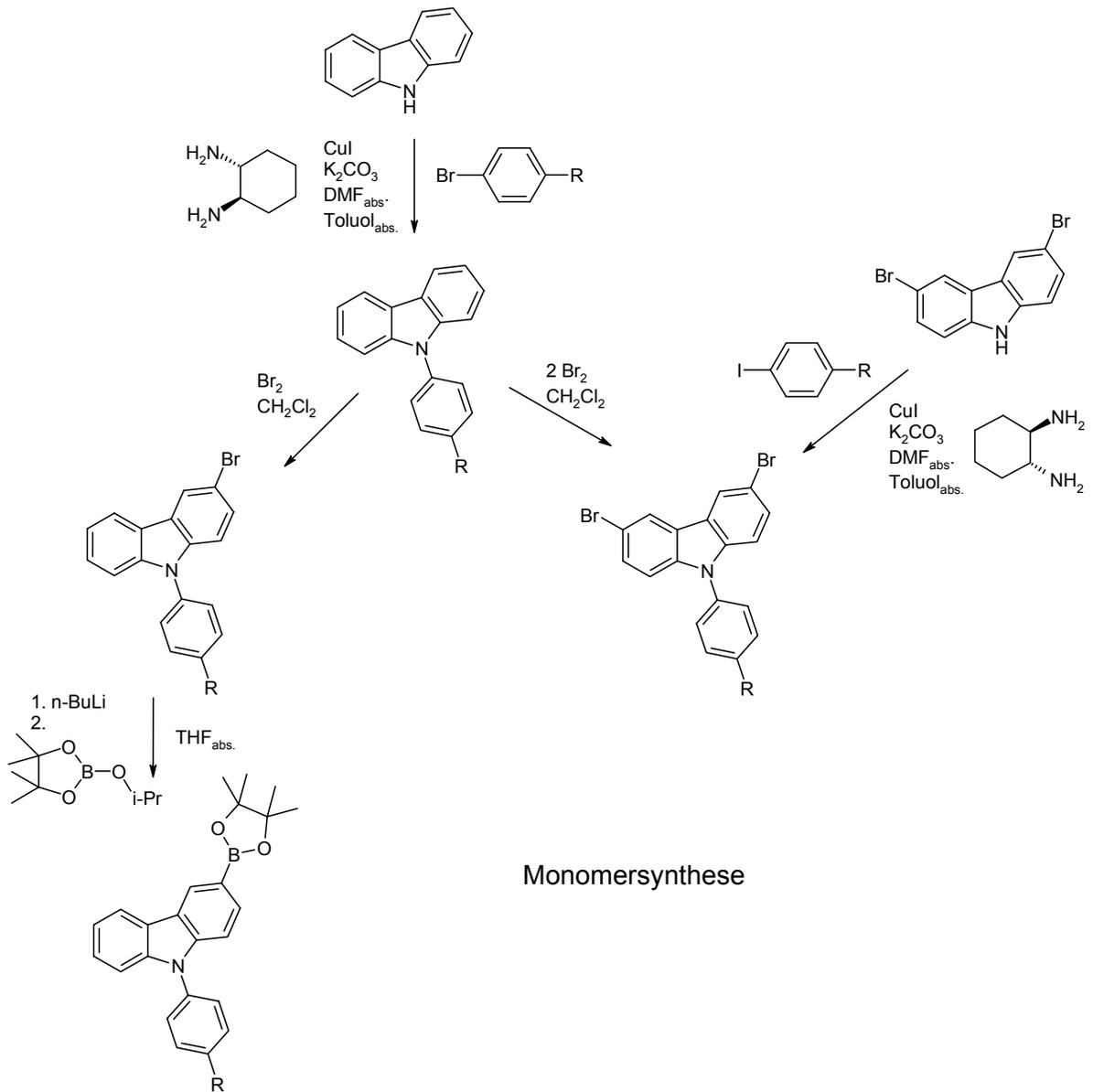


Abb.5.5 Syntheseweg zu N-arylierten Tercarbazolen ($R = n\text{-Butyl, tert-Butyl}$)

Die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel verlangsamt zwar die Reaktion, so dass das Monobromderivat sich bevorzugt bildet, allerdings erfolgt im weiteren Verlauf eine Reaktion des Broms mit dem Pyridin. Eine stöchiometrische Einwaage des Broms gestaltet sich daher schwierig. Die Produktgemische sind aufgrund ihrer geringen Polaritätsunterschiede schwierig aufzureinigen. Reine N-arylierte Monobromcarbazole waren daher in nur 40-47%iger Ausbeute zugänglich.

Aus diesem Grund wurde versucht eine N-Arylierung mit bereits funktionalisierten Carbazolen durchzuführen. Eine selektive Umsetzung von 3,6-Dibromcarbazolen mit Arylhalogeniden würde die Synthese um einen Schritt verkürzen. Daneben wäre ein Zugang zu 2,7-funktionalisierten Derivaten möglich. Um eine selektive Umsetzung zu erreichen wurde dabei auf die reaktiveren Jodbenzole zurückgegriffen. Damit sollen Kupplungsreaktionen der funktionellen Bromgruppen vermieden werden. Bei einem 0,2-fachen Überschuss der Jodverbindung und mittels dünnschichtchromatographischer Kontrolle der Reaktion erhält man die N-arylierte Dibromverbindung in 55%iger Ausbeute nach Aufreinigung. Dabei hat sich herausgestellt, dass nach einem Verbrauch der Jodkomponente (aufgrund von Nebenreaktionen) schnell eine Aryl-Aryl-Kupplung in den 3,6-Positionen zu schwer auftrennbaren Oligomergemischen eintritt.

Die Umsetzung von Monobromcarbazol zum Borolanylcarbazol erfolgte in absoluten THF mittels *n*-BuLi und anschließender Zugabe von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben (Kap.3.4.1 und Kap.4. 3.1). Die Ausbeuten betragen zwischen 72-86%.

Im letzten Schritt bedarf es der Umsetzung eines Monoborolanylderivats mit einer Dibromkomponente via Suzukikupplung zum Tercarbazol. Die Reaktion erfolgte wie in den vorangegangenen Kapiteln (Kap.3.4.4.3, Kap.4.3.1 und Kap.4.4.1) für elektronenreiche Systeme beschrieben und erfolgte mit Pd(OAc)₂ und (*o*-tol)₃P als Katalysatorsystem bei 60°C. Phasentransferkatalysatoren beschleunigen die Umsetzung in dem Zweiphasensystem. Die Reaktionsdauer beträgt dabei 1-2 Stunden. Die Aufreinigung erfolgte säulen- und flashchromatographisch. Die Ausbeuten betragen zwischen 85-92%. Die einzelnen Synthesen sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Die Überprüfung der Reinheit erfolgte mittels Oligomeren-GPC. Das Prinzip wurde bereits in Kap.3.4.3.6 erläutert. Die Elugramme der Verbindungen ist in Abb.5.6 dargestellt.

Diese zeigen gaußförmige Kurven mit einem Verhältnis von Mw/Mn von jeweils 1,0. Demnach handelt es sich um monodisperse Substanzen mit einer hohen Reinheit. Ähnlich wie bei den 2,7-verknüpften Trimeren stimmt das berechnete Molekulargewicht mit dem gemessenen Peakmaximum der Elugramme bzgl. einer Oligostyroleichung recht gut überein.

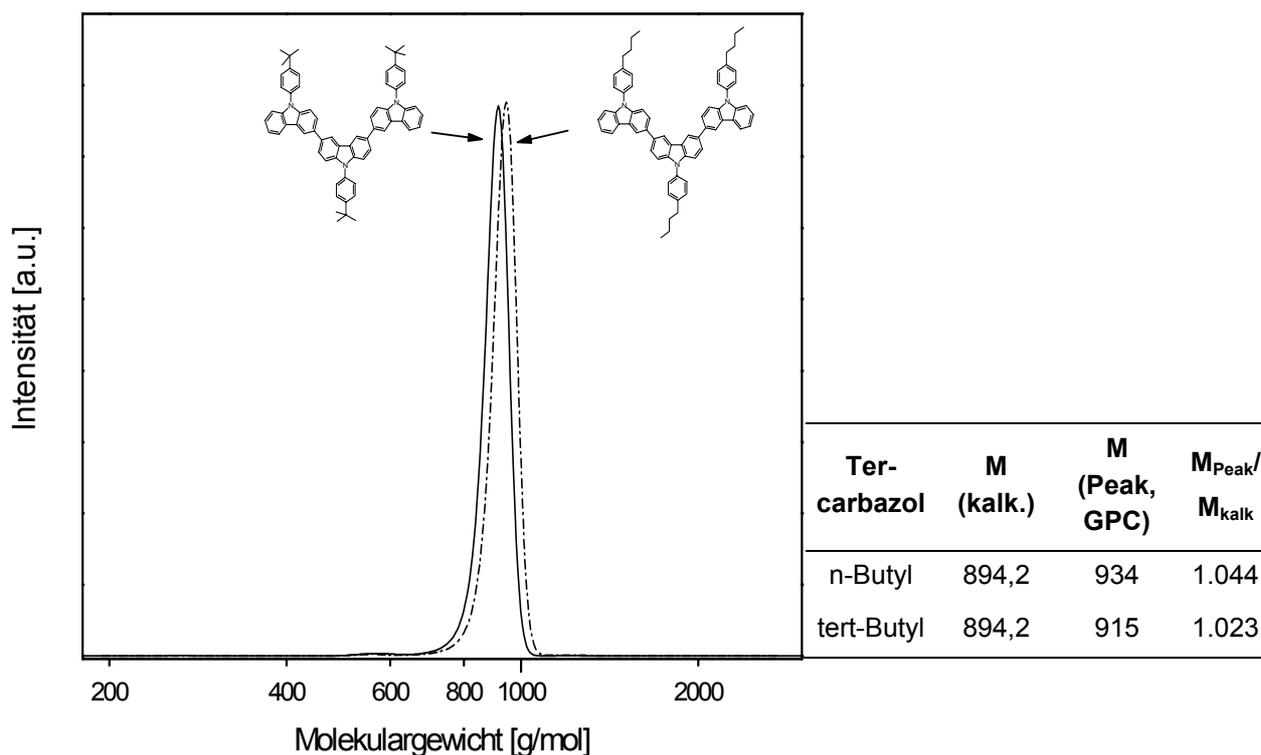


Abb. 5.6 GPC-Scans von verschiedenen Tercarbazolen; UV-Detektion; Molekulargewicht mit Oligostyrolen geeicht; kalk.: kalkuliert; Peak: Peakmaximum der gaußförmigen Kurve

5.2 Thermische Eigenschaften von Tercarbazolen

Wie auch im Falle der sternförmigen organischen Gläsern wurde das Phasenverhalten der Tercarbazole mit den gängigen Methoden der Polymerchemie untersucht.

Die Phasenübergänge wurden mittels DSC bestimmt. Die jeweils zweiten Aufheizkurven sind in Abb.5.7 dargestellt.

Den DSC-Messungen zufolge besitzt das 9,9',9''-Tris-(4-n-butyl-phenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol eine Glasübergangstemperatur bei 103°C und das 9,9',9''-Tris-(4-tert-butyl-phenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol bei 190°C. Dabei konnte weder ein Schmelzpunkt noch die Tendenz zu kristallisieren beobachtet werden. Zu erwähnen gilt dass für das n-Butylderivat ein möglicher Schmelzpunkt zwischen 230°C und 290°C erwartet werden kann, während dieser für das t-Butylderivat vermutlich zwischen 345°C und 420°C zu erwarten wäre. Letzteres liegt außerhalb des Messbereichs einer typischen DSC-Standardmessung.

Wie bereits erwähnt (Kap. 3.5.1.1, Kap. 3.5.1.2, Kap. 4.3.2 und Kap. 4.6) ist die Lage der Glasübergangstemperatur weitestgehend von dem Beitrag der Entropien zwischen den einzelnen Phasenübergängen abhängig. Die hier dargestellten Trimere unterscheiden sich weder im aromatischen Grundgerüst noch im Molekulargewicht, sondern lediglich durch unterschiedliche Alkylisomere. Die starre und konformerenarme t-Butylgruppe erhöht hier besonders deutlich die Glasübergangstemperatur im Gegensatz zur linearen n-Butylgruppe um 87°C.

Das man den Glasübergang der beiden Verbindungen in der Abbildung nur schlecht ausmachen kann, liegt an der geringen Änderung der Wärmekapazität. So berechnet sich diese für das n-Butylderivat Δc_p zu 0.31 kJ/mol°C und für das tert-Butylderivat Δc_p zu 0.34 kJ/mol°C.

Im Vergleich dazu ergibt sich für das CFC[2-6,4,2-6]OC₁ nahezu der doppelte Wert (Δc_p : 0.66 kJ/mol°C).

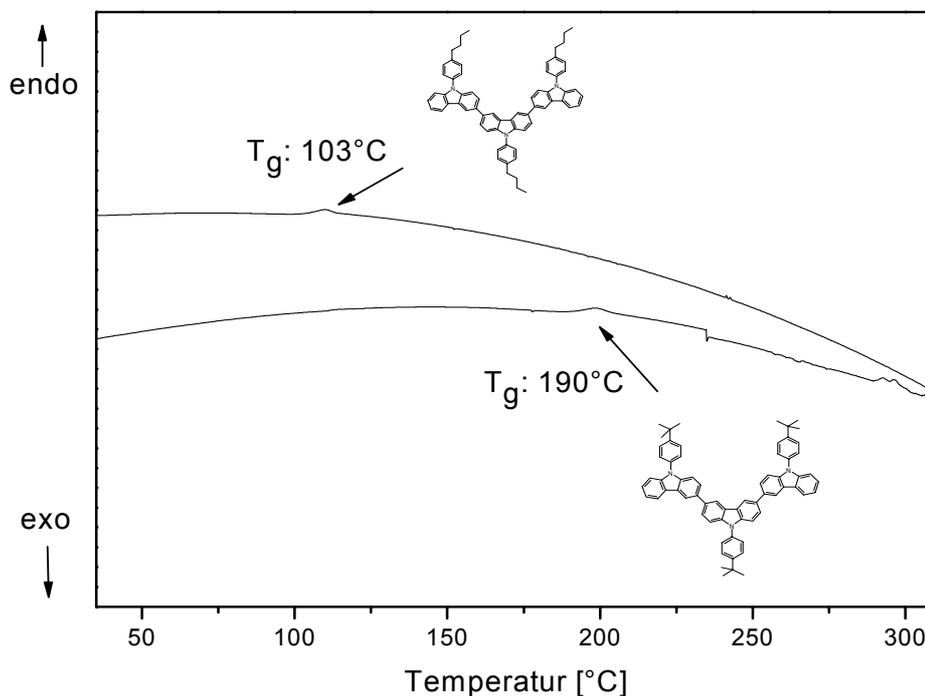


Abb. 5.7 DSC-Scans von verschiedenen Tercarbazolen (2. Aufheizen; 10K/min; unter N₂)

Die amorphe Phase konnte bei beiden Verbindungen auch durch vollkommenes isotropes Verhalten mittels Polarisationsmikroskopie bestätigt werden.

Des Weiteren wurden N-Arylierte Tercarbazole thermogravimetrisch untersucht. Die Verbindungen sind dabei thermisch äußerst stabil. Laut der thermogravimetrischen Analyse tritt für das n-Butylderivat eine Zersetzung erst oberhalb von 430°C und für das tert-Butylderivat erst oberhalb von 460°C ein.

5.3 Röntgenuntersuchungen

Neben DSC und Polarisationsmikroskopie zur Untersuchung des morphologischen Verhaltens, wurde die Morphologie mittels Röntgenmethoden untersucht.

Die Vorgehensweise und die Meßmethode wurde bereits in Kap.3.5.3 vorgestellt.

Das Röntgendiffraktogramm von 9,9',9''-Tris-(4-butyl-phenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol bei Raumtemperatur ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Zwar ist die Substanz nicht kristallin, aber ähnlich wie bei den sternförmigen Verbindungen sind hier mehrere Halos auszumachen. Die Maxima befinden sich bei 1.89°, ~4° (3.75° und 4.30°) und 9.78°. Diese entsprechen dabei Braggabständen (s. Gl. 3.6) von 23.3 Å, ~11 Å (11.8 Å und 10.3 Å) und 4.5 Å.

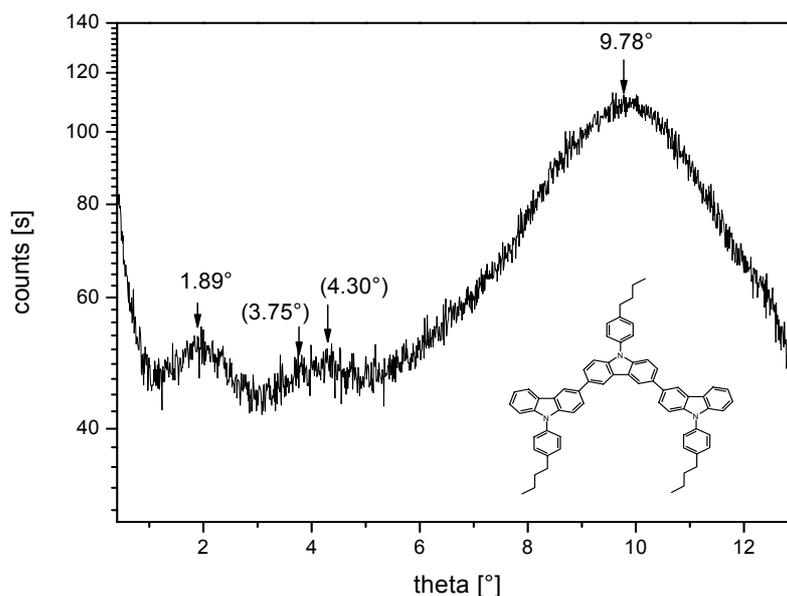


Abb. 5.8 Röntgendiffraktogramm vom amorphen 9,9',9''-Tris-(4-butyl-phenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol; die Verbindung wurde dabei auf 200°C erhitzt und abgeschreckt; die Aufnahme erfolgte bei Raumtemperatur

Wie bereits in Kap.3.5.3 angenommen, wird das Maximum bei 9,8° i.a. bei amorphen Systemen beobachtet. Dieses mag man einen Alkyl-Alkyl-Abstand zuordnen. Daneben beobachtet man ein Maximum der Streukurve bei 1,9° (23,3 Å). Das entspricht nahezu der dreifachen Länge eines Fluorens, welches mit verschiedenen Kalkulationen zu 8,3 Å^[397] bzw. 8,09 oder 8,39 Å^[350] inklusive der endständigen Protonen bestimmt wurde (s. Kap.4.8 und Abb. 4.36). Man mag dabei annehmen, dass die Länge eines Carbazols ähnlich zur Länge eines Fluorens sein dürfte. Demnach mag es sich hier um die Länge des ‚ausgestreckten‘ Moleküls handeln. Der Abstand von 11 Å mag dann möglicherweise einem mittleren Durchmesser (bzw. einer Breite oder Tiefe) zuzuordnen sein. Zu berücksichtigen gilt, dass hier die N-Phenylgruppe wohl senkrecht zu dem Carbazol steht im Gegensatz zu den Platzbedarf der zwei Alkylgruppen in der 9-Position des Fluorens^[350, 396] (s. Abb. 4.36).

5.4 Optische Spektroskopie

Die optische Spektroskopie gibt einen Einblick auf die elektronische Struktur von Verbindungen. Insbesondere aus der Absorptionskante des rotverschobenen Maximums von Verbindungen kann deren optische Bandlücke bestimmt werden. Aus der Absorptionsspektroskopie sowie der Photolumineszenzspektroskopie können unter Umständen Rückschlüsse auf Aggregationsphänomene im Grundzustand sowie im angeregten Zustand geschlossen werden.

In Abb. 5.9 und 5.10 sind die Absorptionsspektren und die Photolumineszenzspektren von 9,9',9''-Tris-(4-tert-butyl-phenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol, sowie des 9,9',9''-Tris-(2-ethylhexyl)-[3,3';6',3'']tercarbazols dargestellt, welches von J. Ostrauskaite synthetisiert wurde. Die Aufnahmen erfolgten in THF als Lösungsmittel. Der Vergleich des N-Aryl-carbazols mit dem N-

Alkyl-carbazols soll Rückschlüsse auf den Einfluss einer N-Phenylgruppe auf das Carbazolgrundgerüst ermöglichen.

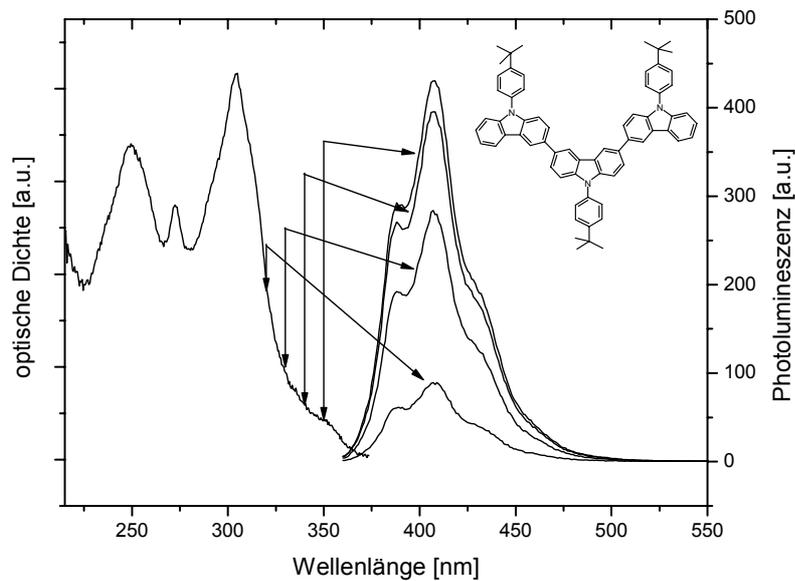


Abb. 5.9 Absorptions- und Photolumineszenzspektren von 9,9',9''-Tris-(4-tert-butyl-phenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol; die Intensitäten der PL-Spektren steigen mit der Anregungswellenlänge von (320>330>340>350 nm); Aufnahmen in THF; Konzentration: Absorption: $\sim 10^{-6}$ mol/l; Photolumineszenz: 10^{-4} mol/l

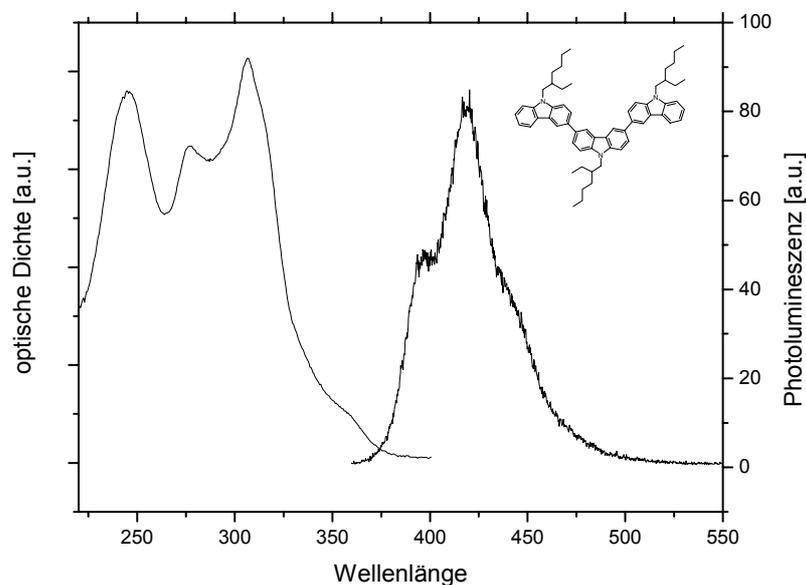


Abb. 5.10 Absorptions- und Photolumineszenzspektren von 9,9',9''-Tris-(2-ethylhexyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol; Anregungswellenlänge: 310 nm (Spektren von J. Ostrauskaite zur Verfügung gestellt) Aufnahmen in THF; Konzentration unbekannt

Die Absorptionsspektren der Tercarbazole sind komplex strukturiert. Neben den einzelnen Maxima sind auch mehrere Schultern zu beobachten. Eine weitere Überlagerung von Maxima ist nicht auszuschließen.

Die wesentlichen Maxima sind Tab. 5.1 dargestellt. Diese zeigen, dass die einzelnen Anregungsniveaus der beiden Tercarbazole sehr ähnlich sind.

Bei genauer Betrachtung ist dabei ein schwaches Maximum bei ~350 nm auszumachen. Die dargestellten Photolumineszenzspektren zeigen, dass die Lumineszenz ihren Ursprung in diesem angeregten Zustand hat.

Tab.5.1 Absorptions- und Emissionsmaxima von verschiedenen Tercarbazolen

	Absorption [nm] ^{1,2)}	Absorptionskante [nm] ^{1,2)}	Emission [nm] ^{1,3)}
N-Aryliertes Tercarbazol	249, 273, 305, 317(s), 351(s)	366	388, 407, 432
N-Alkyliertes Tercarbazol ⁴⁾	245, 277, 307, 316(s), 358(s)	377	397, 418, 442

1) Lösungsmittel: THF

2) Konzentration: 10^{-6} mol/l

3) Konzentration: 10^{-4} mol/l

4) keine Angabe zur Konzentration

(s): Schulter

Wesentlich in diesem Fall ist der Vergleich des N-alkylierten mit dem N-arylierten Tercarbazols bezüglich des rotverschobenen Maximums der Absorption, der Absorptionskante, sowie dem ersten vibronischen Maximums der Fluoreszenz. Diese sind im N-alkylierten Tercarbazol um 10 nm rotverschoben. Demnach ist der Einfluss des N-Aryls auf diese konjugierte Einheit eher negativ. Einige mögliche Modellvorstellungen sind in Abb. 5.11 dargestellt.

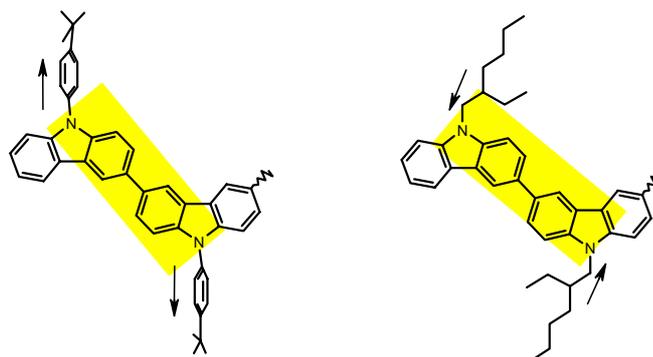


Abb. 5.11 Modellvorstellung zur Konjugation in Tercarbazolen (Teilausschnitt); die Umrandung symbolisiert die relevante konjugierte Einheit (Benzidin); die Pfeile implizieren einen Elektronendruck bzw. -zug

Dabei ist es vorstellbar, dass die N-Arylgruppe sich aus der Ebene der konjugierten Einheit – hier Benzidinstruktur- dreht und damit nicht mehr zur Konjugation beiträgt. Der dann resultierende elektronenziehende Effekt bewirkt die Blauverschiebung im Vergleich zu einem N-alkylierten Carbazol.

5.5 Energetische Niveaus der Tercarbazole

Wie in den vorangegangenen Kapiteln wurden die elektronischen Niveaus mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Damit kann auf die Lage des HOMO-Niveaus geschlossen werden. Das LUMO-Niveau ergibt sich aus der Differenz des HOMO-Niveaus und der optischen Bandlücke (Absorptionskante). Die Vorgehensweise und das Prinzip der Cyclovoltammetrie wurden bereits in Kap. 3.7 beschrieben. Die Cyclovoltammogramme sind in Abb. 5.12 dargestellt. Im

linken Cyclovoltammogramm sind fünf aufeinander folgende Zyklen des 9,9',9''-Tris-(4-n-butylphenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazols abgebildet. Die Reproduzierbarkeit des Kurvenverlaufs lässt demnach auf reversible Oxidationen bzw. Reduktionen schließen. Dabei sind mindestens drei Oxidationszustände auszumachen. Zum Vergleich ist das Cyclovoltammogramm des 9,9',9''-Tris-(2-ethylhexyl)-[3,3';6',3'']tercarbazols unter Zugabe von Ferrocen als Standard in der rechten Abbildung dargestellt. Das Molekül besitzt ebenso drei reversible Oxidationsstufen.

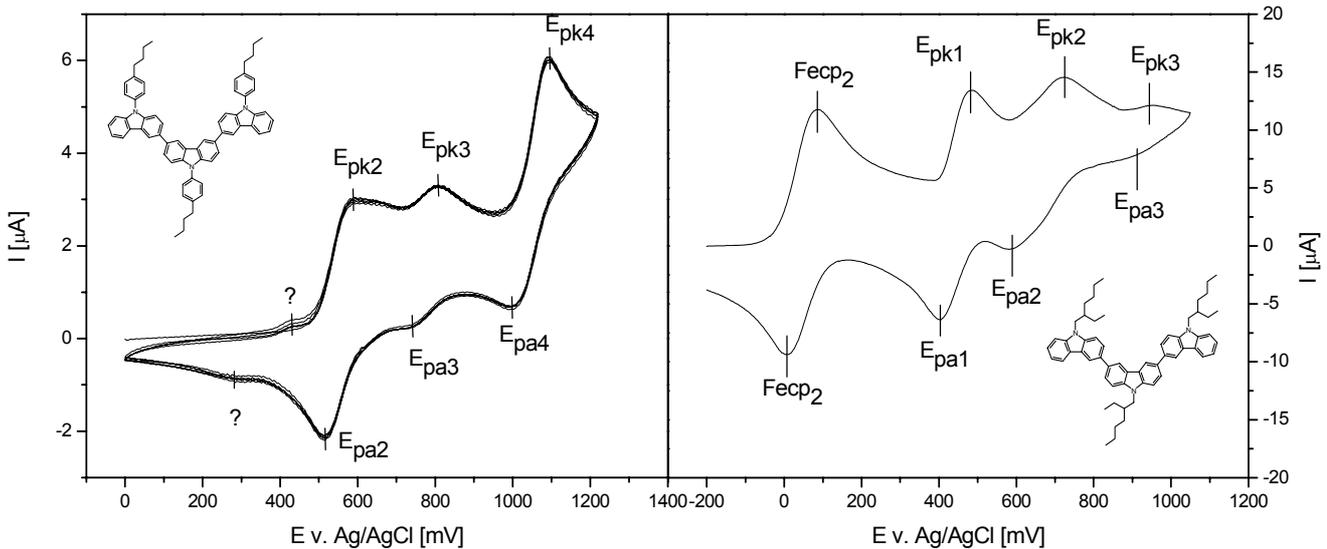


Abb. 5.12 Cyclovoltammogramme von Tercarbazolen; links: fünf aufeinander folgende Zyklen von einem N-arylierten Tercarbazol (Lösungsmittel: Methylenchlorid; Leitsalz: TBAPF₆; Referenzelektrode: Ag/AgCl); rechts: Zyklus eines N-alkylierten Tercarbazols mit Ferrocen als Standard (Lösungsmittel: Acetonitril; Leitsalz: TBAPF₆; Referenzelektrode: Ag/AgCl)

Dabei zeigt sich, dass die entsprechenden Halbstufenpotentiale des N-alkylierten Tercarbazols jeweils um ca. 50 meV niedriger bzgl. des Ferrocenstandards liegen als die des N-arylierten Tercarbazols. Dies erlaubt den Schluss, dass wie aus den Absorptionsspektren vermutet der N-verknüpfte Aromat praktisch nicht an der Konjugation beteiligt ist. Allerdings gilt zu beachten, dass die Cyclovoltammogramme der Verbindungen aus verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt wurden. Ein geringer Shift durch das Lösungsmittel ist nicht auszuschließen (s. Abb. 3.38).

Tab 5.2 Halbstufenpotentiale der Tercarbazole aus der Cyclovoltammetrie

	Ox ₁ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Ox ₂ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Ox ₃ v. Ag/Ag ⁺ [V]	Ox ₄ v. Ag/Ag ⁺ [V]
N-alkyliert ¹⁾	0.44	0.65	0.93	-
N-aryliert ²⁾	(0.36?)	0.55	0.77	1.05

3) bestimmt in Acetonitril

4) bestimmt in CH₂Cl₂

Die entsprechenden energetischen Niveaus sind in Tab. 5.3 dargestellt. Die Umrechnung erfolgt mit Gl. 3.7, wie in Kap.3.7 beschrieben. Die energetischen Niveaus von N-arylierten oder N-alkylierten Carbazolen sind annähernd identisch.

Tab 5.3 Energetische Niveaus der Tercarbazole

	HOMO (CV) [eV]	Bandlücke (opt.) [eV]	LUMO (kalk.) [eV]
N-alkyliert	-5.2 ¹⁾	3.3 ³⁾	-1.9
N-aryliert	-5.2 ²⁾	3.4 ³⁾	-1.8

1) bestimmt in Acetonitril

2) bestimmt in CH₂Cl₂

3) bestimmt in THF

6. Organische Materialien in Halbleiterbauteilen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Synthesen von konjugierten organischen Materialien, die Aufreinigung und die Überprüfung der Reinheit der monodispersen Substanzen beschrieben. Des Weiteren sind dort die wesentlichen Eigenschaften, wie thermische, morphologische, optische und elektronische Parameter aufgeführt.

Allgemein gilt: Hochreine Substanzen gewährleisten den Aufbau von reproduzierbaren Bauteilen mit geringen Fallenzuständen. Die thermischen Eigenschaften geben einen Hinweis auf die Belastbarkeit des Bauteils, welche gegebenenfalls durch betriebsbedingte Aufheizeffekte verursacht werden. Thermische Zersetzung, thermisch induzierte Reaktion (mit Sauerstoff) oder Überschreitung von Phasenübergängen wie den Glasübergang führt i.a. zur Degradation oder ineffizienten Devices.

Die optischen und elektronischen Eigenschaften geben Aufschluss darüber, inwiefern das entsprechende Material in dem Device integriert werden kann. Dies bedingt eine Angleichung der einzelnen Energieniveaus, um Energiebarrieren zu verringern. Dies spielt bei der Ladungsträgerinjektion eine Rolle. Der Ladungstransport sollte in erster Linie eine intrinsische Materialeigenschaft sein. Fallenzustände („Trap“) oder Doping ist in solchen Bauteilen unerwünscht. Eine zunehmende Ordnung des morphologischen Zustandes kann dabei zu einem effizienteren Ladungstransport führen. Die Art des bevorzugt transportierten Ladungsträgers (Loch vs. Elektron) ist auf eine bevorzugte und reversible Bildung von Radikalkationen oder –anionen zurückzuführen und i.a. aus bestimmten Molekülstrukturelementen abschätzbar.

V. a. im Falle der organischen Leuchtdioden sind des Weiteren die entsprechenden Bandlücken zu beachten. Sie können je nach Devicekonfiguration einen Einfluss auf Energiebarrieren zwischen den organischen Schichten haben.

Die Bildung eines Elektronen-Lochpaars (Exciton) kann zu einem strahlenden Zerfall führen. Die Emissionswellenlänge wird von der Bandlücke der Verbindung bestimmt.

Die Materialien in Kap.3-5 unterscheiden sich dabei in erster Linie vom topologischen Konzept und ihrer Morphologie

- Sternförmige Geometrie – amorph (Kap.3)
- Lineare Geometrie (2,7-verknüpft) – flüssigkristallin (Kap. 4)
- Gewinkelte Geometrie (3,6-verknüpft) – amorph (Kap.5)

In Kap. 4 wurden diese zudem in wohldefinierte niedermolekulare Materialien und Reaktivmesogene unterteilt.

Dabei kann nicht nur der Ladungstransport beeinflusst werden. Ein bestimmter morphologischer Zustand hat auch Einfluss auf eine homogene Filmbildung mit definierten Schichtdicken, sowie auf eine mehr oder minder aufwändige Devicepräparation.

Inwiefern und zu welchem Zweck nun diese Materialien in bestimmten Bauteilen, wie organische Leuchtdioden oder organische Feldeffekttransistoren, zum Einsatz kommen werden nachfolgend erläutert.

6.1 Organische Leuchtdioden

Eine organische Leuchtdiode besteht im einfachsten Fall, wie in Kap.1 Abb. 1.12 dargestellt, aus einer organischen halbleitenden Schicht, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Bei Anlegen einer Spannung werden dabei von der Anode Löcher und von der Kathode Elektronen in die organische Schicht injiziert. Diese wandern jeweils zur entgegengesetzten Elektrode. Treffen sich in der organischen Schicht ein Loch und ein Elektron, bilden sie ein sog. Exciton, welches schließlich strahlend zerfallen kann. Die Anforderungen an ein Material in einem solchen Einschichtbauteil sind hoch. Neben dem Anpassen der Elektroden an die entsprechenden energetischen Niveaus für die Injektion der jeweiligen Ladungsträger, muss das Material sowohl Löcher als auch Elektronen transportieren können. Der Transport sollte dazu vergleichbar schnell sein, da sonst eine Ladungsträgersorte an der Gegenelektrode abfließt. Da i.a. Löcher schneller transportiert werden, erfolgt vermehrt die Bildung des Excitons in der Nähe der Kathode, wo dieses - aufgrund von Defekten - strahlungslos zerfällt. Das Material muss also auch befähigt sein, bei der Relaxation des angeregten Zustandes, die Energie in Form von Licht abzugeben. Die Quanteneffizienz der Lumineszenz des Materials sollte hoch sein. Alle Anforderungen in einem Material zu vereinen, um ein effizientes Device herzustellen ist nicht trivial. Zur Effizienzsteigerung werden Mehrschichtdevices verwendet, in denen verschiedene Materialien die unterschiedlichen Aufgaben erfüllen. Eine Vielzahl der Materialien transportiert Löcher weitaus effizienter als Elektronen. Mit einer Elektronentransportschicht sollen vermehrt Elektronen in die organischen Schichten eingebracht werden. Ebenso können die Löcher auch durch eine eingeführte hohe Barriere am Wandern zur Gegenelektrode gehindert werden (Lochblockerschicht). Falls keine der halbleitenden Materialien effiziente Emittter sind können zusätzliche Emittter eingebaut werden. Beispiele für solche Konfigurationen sind in Abb. 6.1 dargestellt.

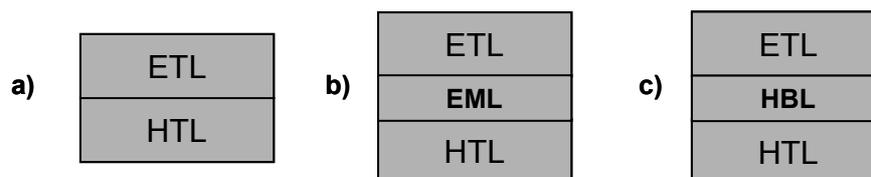


Abb. 6.1 Mögliche Multischichtdevicekonfigurationen ETL: Elektronentransportschicht (electron transport layer); HTL: Löchertransportschicht (hole transport layer); EML: Emitterschicht (emissive layer); HBL: Lochblockerschicht (hole blocking layer) (s. auch Abb. 1.14)

Im Falle a) muss zudem eines der beiden Materialien zur Emission befähigt sein. Für den Fall c) sollte die HTL eine hohe Photolumineszenzquantenausbeute aufweisen, da an der Grenzfläche HTL/HBL die Löcher aufgehalten werden. Des Weiteren können zusätzliche Schichten eingeführt werden, um die energetischen Niveaus weiter anzugleichen. Der Aufbau kann demnach beliebig kompliziert sein.

Tatsächlich ist das Funktionsprinzip weitaus komplizierter, wie oben mit diesen einfachen Annahmen dargestellt. Nachfolgend sind daher einige physikalischen Gegebenheiten und

Begriffe vorgestellt. Dabei soll der Weg eines Ladungsträgers von der Injektion bis hin zum strahlenden Zerfall nachvollzogen werden.

6.1.1 Physikalische Grundlagen

6.1.1.1 Grenzfläche Metall-Organik – energetische Barrieren

Um überhaupt Excitonen, die zur Lichtemission befähigt sind, zu bilden müssen zuerst Ladungsträger in die jeweilige Schicht injiziert werden. In welchem Ausmaß dies geschieht ist u.a. abhängig von den elektronischen Verhältnissen in den jeweiligen Materialien und den daraus resultierenden Barrieren und Grenzflächeneffekten.

In erster Näherung erfolgt die Injektion von Löchern aus der Anode ins HOMO der Lochtransportschicht umso leichter je geringer die Differenz zwischen Austrittsarbeit der Anode und HOMO-Niveau der Organik ist. Analoges gilt für die Injektion von Elektronen. Wesentlich ist die Bestimmung der Lage der Niveaus, die mit dem entsprechenden Energien folgendermaßen korreliert ist (s. Abb. 6.2). Die wesentlichen Methoden zur Bestimmung der einzelnen Niveaus bzw. Energien in einem Festkörper sind in Lit. ^[408] beschrieben.

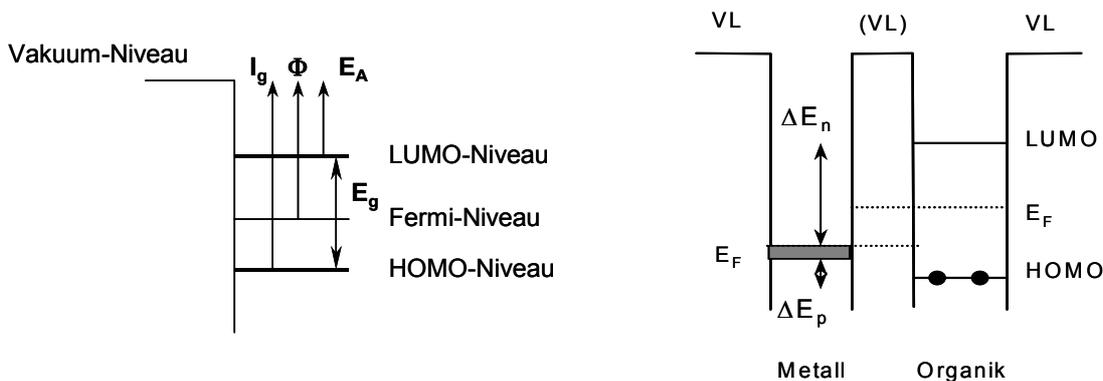


Abb. 6.2 Links: zu den Begriffen der Niveaulagen und deren Energien in einem Festkörper bzgl. des herkömmlichen Vakuumniveaus (HOMO-Niveau/Ionisierungsenergie I_g ; Fermi-Niveau/Austrittsarbeit Φ ; LUMO-Niveau/Elektronenaffinität E_A ; die Differenz aus HOMO und LUMO ergibt die Bandlücke E_g ; rechts: vereinfachte Verhältnisse bei einem organischen Festkörper und einem Metall (E_F : Fermi-Niveau; VL: vakuum level; ΔE_p : energetische Barriere für Löcher; ΔE_n : energetische Barriere für Elektronen (nach ^[408])

Die Verhältnisse der Niveaus eines organischen Materials im Vergleich zu einem organischen Materials im Kontakt mit einem Metall müssen nicht identisch sein. Entfernt man dabei ein Elektron aus der Organik im Kontakt zu einem Metall, so ergibt sich für das Elektron eine zusätzliche Wechselwirkung. Der zusätzliche Beitrag aufgrund der Dipolverhältnisse an der Grenzfläche führt zu einem sog. ‚Vakuum Level Shift‘ des Vakuumniveaus. Das Konzept des klassischen Vakuumniveaus ist dann ungültig. Die wesentliche Konsequenz ist, dass die vermuteten Injektionsbarrieren für Löcher unterschätzt und für Elektronen überschätzt werden ^[408]. Abhängig vom Metall und vom Dipolcharakter der Organik können sich unterschiedlich starke ‚Shifts‘ ^[409] ergeben. Diese können, wie z.B. bei TPQ (s. Abb. 1.6) auf Gold ^[410], dabei Werte von $\sim 1\text{eV}$ erreichen. Die Dipolwechselwirkungen zwischen einzelnen organischen Materialien sind i.a. geringer ^[411]. Innerorganische ‚Shifts‘ sind daher weniger gravierend.

6.1.1.2 Tunnelinjektion und thermionische Feldemission ^[138, 412]

Nachdem dargestellt wurde, wie Energiebarrieren zwischen Elektroden und dem organischen Material zustande kommen können, stellt sich die Frage wie ein Elektron vom Metall in die organische Schicht gelangt. Hierfür gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten. Dies geschieht entweder durch Tunneln oder durch einen feldunterstützten und thermisch aktivierten Prozess (s. Abb. 6.3).

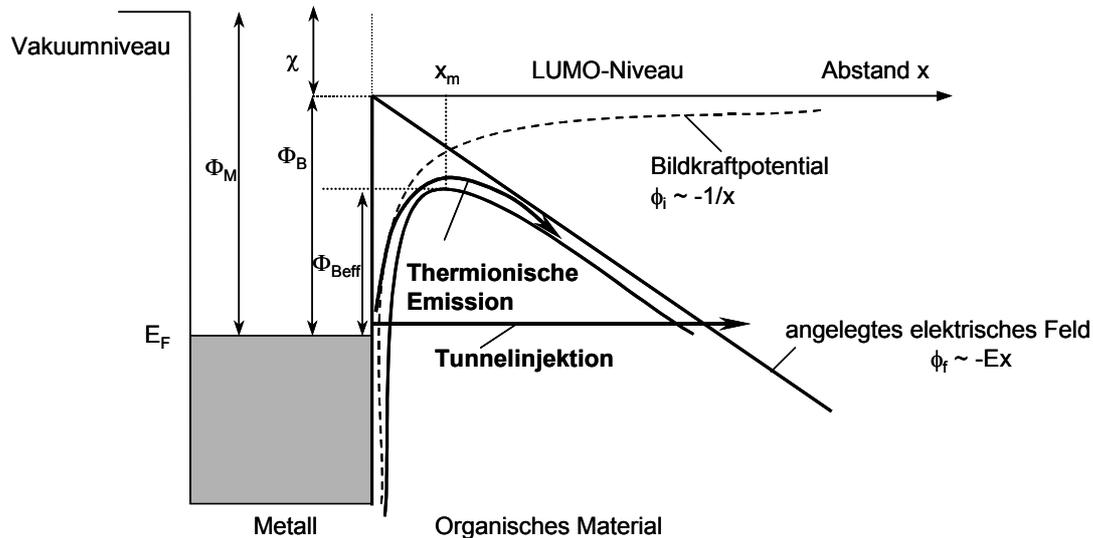


Abb.6.3 Ladungsträgerinjektion durch Tunneln oder feldunterstützte thermionische Emission am Beispiel von der Kathode in das LUMO-Niveau eines organischen Materials; eingezeichnet sind die Energien: Φ_M (Austrittsarbeit des Elektrode; Fermi-Niveau) und die Elektronenaffinität χ (LUMO). Aus deren Differenz ($\Phi_M - \chi$) ergibt sich die Barriere Φ_B . Im Falle der Tunnelinjektion erhält man aufgrund des angelegten elektr. Feldes ϕ_f eine Dreiecksbarriere durch die ein Ladungsträger tunneln kann. Im Falle der thermionischen Emission erhält man durch die Überlagerung des Bildkraftpotential ϕ_i und des angelegten elektr. Feld ϕ_f eine Absenkung bis zur einer effektiven Barriere Φ_{Beff} (Schottky-Effekt) über die ein Ladungsträger in die org. Schicht gelangt (nach ^[138, 412, 413])

Eine solche Tunnelinjektion über eine Dreiecksbarriere wird klassisch mit der Fowler-Nordheim (FN) Theorie beschrieben ^[134, 414, 415]. Nach der Theorie ist allerdings die resultierende Tunnelstromdichte sehr stark vom elektr. Feld abhängig. Eine Bestimmung der Tunnelinjektion, sowie der Barrierenhöhe Φ_B ^[414, 415] mag den Verhältnissen nur bei hohen Feldstärken gerecht werden. Ein Grund dafür ist leicht aus Abb. 6.3 zu entnehmen. Eine ‚schmälere‘ Dreiecksbarriere ist letztlich nur durch ein größeres elektr. Feld (Steigung: $-E$) gegeben. Eine typische ‚Tunnelstrecke‘ von $\sim 10 \text{ \AA}$ ^[412] kann nur mit einem entsprechend hohen elektr. Feld erreicht werden. Ebenso verfehlt die klassische Theorie die Beschreibung des Gesamtstromes um mehrere Größenordnungen ^[413]. Eine Temperaturabhängigkeit wird nicht berücksichtigt ^[138], ebenso wenig wie die Injektion von ‚heißen‘ Ladungsträgern ^[415]. Dabei entspricht eine Barriere von 0.1 eV gerade mal $4 k_B T$ (bei Raumtemperatur; k_B : Boltzmannkonstante) ^[414]. Ein Ladungsträger sollte also auch durch thermisch aktivierte ‚Hüpfprozesse‘ injizierbar sein ^[413] (thermionische Emission). Bringt man dabei ein Elektron in die organische Schicht, bleibt ein Loch im Metall zurück. Während das Elektron aufgrund des elektrischen Feldes sich von der Elektrode wegbewegt, resultiert aufgrund des zurückbleibenden Loches eine attraktive Coulombwechselwirkung, also eine rüctreibende Kraft (Bildladungskraft). Die

Überlagerung von Bildladungspotential und vom angelegten elektr. Feld (beides als Funktion vom Ort x) hat effektiv ein Absenken der energetischen Zustände zur Folge (s. Abb. 6.3). Daraus resultiert eine Erniedrigung der Barriere (Φ_{Beff}). Beim Maximum am Ort x_m heben sich die abstoßenden und attraktiven Wechselwirkungen auf. Überschreitet ein Elektron das Maximum nicht, kann es genauso gut zurück zur Elektrode wandern ^[412]. Die Absenkung wird als Schottky-Effekt bezeichnet ^[412]. Für diesen Fall spricht man von der Injektionsstromdichte nach Richardson-Schottky (RS) ^[138]. Im Vergleich zur FN-Stromdichte ist diese weitaus weniger feldabhängig.

Beide Modelle müssen den (Injektions-)Strom selbst bei einem einfachen Einschichtdevice nicht unbedingt richtig wiedergeben. Im realen Fall beeinflussen Ionen oder Fallenzustände die Injektion ^[415]. Des Weiteren können bereits injizierte Ladungen, wie nachfolgend noch gezeigt wird, einen Einfluss auf den Gesamtstrom haben. Der Gesamtstrom ist neben der Injektion auch von dem Transport der Ladungen in der org. Schicht abhängig. Je nachdem ob die Injektion in die organische Schicht oder der Ladungstransport in der organischen Schicht der bestimmende Faktor für die resultierende Stromdichte des Devices ist, spricht man injektionslimitierten Strom oder bulklimitierten Strom ^[415]. Ungeachtet wie ein Ladungsträger in die Schicht injiziert wird, wird eine energetische Barriere sowohl die Effizienz eines Devices, als auch die Gesamtstromdichte erniedrigen ^[414].

6.1.1.3 Raumladungsbegrenzter Strom und Ladungstransport

Wurde nun ein Ladungsträger in eine organische Schicht injiziert, wird dieser aufgrund des elektrischen Feldes zur entgegengesetzten Elektrode wandern.

Für den Fall von amorphen Materialien, welche ja typischerweise in OLEDs verwendet werden, gibt es dann praktisch nur lokalisierte Transportzustände mit einer statistischen Verteilung (DOS; s. Kap.1.2.2). Der Ladungstransport erfolgt ausschließlich via Hüpffprozesse.

Eine OLED ist ein sehr dünnes Bauteil. Bei einer typischen Schichtdicke von 100 nm und einer Spannung von 10 V ergibt sich ein mittleres elektr. Feld von 10^6 V/cm. Bei solch hohen Feldern kann man eher nicht von einem ohmschen Verhalten der Materialien ausgehen (s. Kap. 1.2 und Gl.1.2). Hierbei beobachtet man häufig raumladungsbegrenzte Ströme (SCLC: space charge limited current). Die Bestimmung an sich setzt allerdings optimale ohmsche Kontakte voraus. Ein ohmscher Kontakt (Metall-Halbleiter-Kontakt) zeichnet sich dadurch aus, dass in der halbleitenden Schicht eine Anreicherungszone entsteht. Im praktischen Fall bedeutet dies hier, dass eine energetischen Barriere für die Ladungsträgerinjektion sehr gering sein sollte, so dass man keine injektionslimitierende Ströme erhält ^[415]. Ein raumladungsbegrenzter Strom ergibt sich dann, wenn pro Zeiteinheit mehr Ladungen injiziert werden, als die ladungstransportierende Schicht abtransportieren kann. Dies ist insofern leicht vorstellbar, da sie Ladungsträgerbeweglichkeiten in amorphen org. Materialien sehr gering sind. Folglich kommt es zur Ansammlung von Ladungsträgern nahe der entsprechenden Elektrode. Dadurch entsteht ein sog. Raumladungsfeld, das dem elektr. Feld entgegenwirkt. Die Abschirmung durch die Ladungsträger kann so groß sein, dass an der Injektionselektrode praktisch kein Feld mehr ankommt. Das elektr. Feld ist somit ortsabhängig und für die Stromdichte folgt ^[121, 138, 415]:

$$j_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad \text{Gl.6.1}$$

mit ϵ : Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum, U : Spannung und d : Schichtdicke. Diese Gleichung gilt für raumladungsbegrenzte Ströme ohne Fallenzustände und wird als Child's Gesetz oder Mott-Gurney Gleichung bezeichnet. Der Vergleich von Gl. 1.2 mit Gl. 6.1 zeigt, dass beim Übergang vom ohmschen zum raumladungsbegrenzten Fall, die Spannung von einer linearen zu einer komplexen Abhängigkeit übergeht, was man u. U. auch in den Strom-Spannungskennlinien (I-V-Charakteristik) beobachten kann ^[112, 416, 417]. Aus der Gleichung erkennt man auch, dass bei bekannten Parametern (ϵ , ϵ_0 , d), üblicherweise für einen unipolaren Stromfluss, die Beweglichkeit μ_{SCLC} bestimmbar ist ^[415, 418, 419]. Gl. 6.1 gilt, beispielsweise für ein PPV-Einschichtdevice, nur für den Löcherstrom. Bei der Bestimmung des unipolaren Elektronenstromes ändert sich die Gleichung, aufgrund der Tatsache, dass es für Elektronen weitaus mehr Fallenzustände gibt, zu einer komplexeren Potenzabhängigkeit von U und d . Zudem gilt zu berücksichtigen, wie auch in Kap. 1.2 beschrieben, dass die Beweglichkeit hier (amorphes Material) keine Konstante mehr darstellt, sondern zusätzlich vom elektr. Feld (und auch von der Temperatur) abhängig ist ^[418, 419]. Aus dem oben gesagten sollte ersichtlich sein, dass in einem realen Device der Gesamtstrom, also Löcher- und Elektronenstrom, sowie die dazugehörigen Beweglichkeiten $\mu^\pm(E, T)$ schwierig zu beschreiben sind ^[418, 419]. Häufig wird hier ein Poole-Frenkelartiges Modell verwendet ^[418-420]. Der Bässlerformalismus mag nur in gewissen Grenzen verwendet werden ^[415, 418, 419]. Ein wirklich umfassendes Modell gibt es bis dato eher nicht ^[420].

6.1.1.4 Energetische Niveaus unter Spannung

Während in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, wie Ladungsträger über eine Barriere injiziert werden und diese in einer organischen Schicht wandern, gilt es des weiteren zu berücksichtigen, welche Rolle innerorganische Grenzflächen besitzen, sowie das Verhalten eines Devices bei einer angelegten Spannung (s. Abb. 6.4).

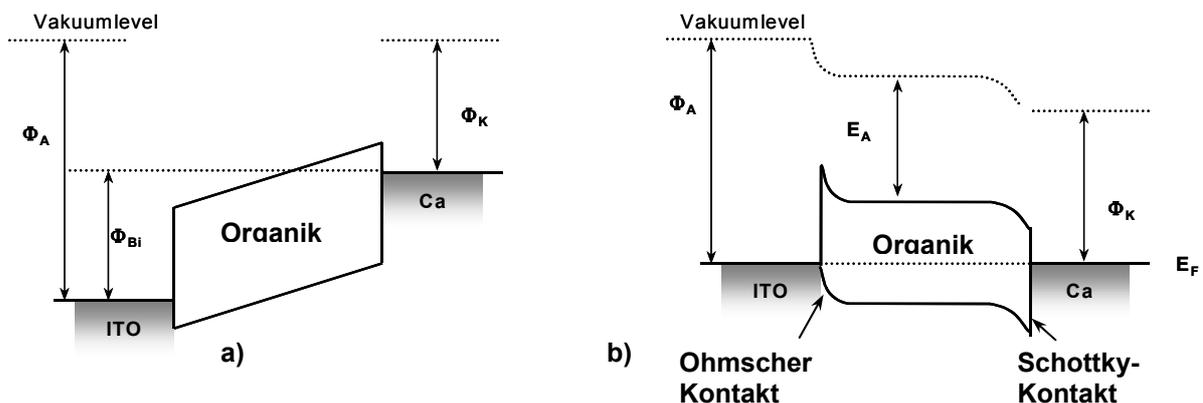


Abb. 6.4 Modelle für die Verhältnisse in Halbleiterelementen bei angelegter Spannung in Vorwärtsrichtung: a) starres Bändermodell (Isolator zwischen zwei Elektroden; die Differenz $(\Phi_K - \Phi_A)$ soll das Φ_{Bi} Built-In-Potential veranschaulichen) ^[134, 138]; b) Halbleitermodell mit Bandverbiegung (Halbleiter zwischen zwei Elektroden) ^[138, 421]

Die Definitionen der einzelnen Niveaus mit den entsprechenden Energien sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die schematische Darstellung, wie in Abb. 1.12 (rechts) ist lediglich ein Aneinanderreihen solcher Niveaus. Das entspricht dabei in erster Näherung einem Device ohne geschlossenen Stromkreis. Allgemein werden zwei Modelle aus der Halbleiterphysik zur Darstellung der Verhältnisse in solchen Bauteilen verwendet ^[138]. Da diese ebenso im Falle

der organischen Transistoren angewandt werden, werden diese an dieser Stelle erläutert. Die Modelle kann man in ein ‚Isolatormodell‘ (Isolator zwischen zwei Elektroden) und in ein Halbleitermodell (Halbleiter zwischen zwei Elektroden; Schottkydiode) unterteilen^[138]. Ersteres geht dabei von starren Bändern aus, während man beim Zweitem eine Bandverbiegung konstruiert. Die Darstellung in Abb. 6.4a) ist die am häufigsten verwendete Variante. In dem Modell wandern Löcher ‚nach oben‘ und Elektronen ‚nach unten‘^[134]. Ebenso ersichtlich ist die dreieckige Barriere, die zur Tunnelinjektion führt (s. Abb. 6.3). Der lineare Abfall, wie dort dargestellt, ergibt sich aus dem elektr. Feld (E) und dem Abstand (x). Unter typischen SCLC-Bedingungen bei dem dann das elektr. Feld nicht mehr konstant ist, ist das starre (Isolator-)Band (Abb. 6.4a)) gekrümmt^[138, 421]. Die Darstellung (Abb. 6.4a)) entspricht dabei den Verhältnissen bei Vorwärtsspannung. Bevor ein Strom (in Vorwärtsrichtung) fließen kann, muss zunächst das Built-In-Potential (Φ_{BI}) überbrückt werden. Dieses ergibt sich aus der Differenz aus der Austrittsarbeit der Anode zur Kathode. Der Wert in Elektronenvolt entspricht ungefähr einer anzulegenden Spannung in Volt^[138]. Im Falle des Halbleitermodells geht man im Konstrukt von einer Angleichung der Fermi-niveaus aus (s. Abb. 6.4b)^[138, 209]. Der energetische Wert der Niveaus bleibt dabei erhalten, was im Konstrukt durch ein Absenken des Vakuumniveaus veranschaulicht wird^[209]. Je nach der Lage des ursprünglichen Fermi-niveaus kommt es zu einem Aufwärts- oder Abwärtsbiegen der Bänder in der Nähe der Elektroden. Wie dort dargestellt, nähert sich das HOMO-Niveau der Organik in der Nähe der Anode (I-TO) dem Fermi-niveau, während dies in der Nähe zur Kathode (Ca) umgekehrt ist. Im ersten Fall führt dies zu einer Anreicherung von Löchern und bei letzteren zur Verarmung von Löchern. Dies ist die präzise Formulierung für einen Ohmschen Kontakt (erster Fall) oder einem Schottky-Kontakt (zweiter Fall)^[138, 209].

Auf diesen Modellen basierend ergibt sich die komplexe schematische Darstellung unter Vorwärtsspannung für eine Zweischicht-OLED wie in Abb. 1.13 dargestellt. Dort gilt zu berücksichtigen, dass es an der innerorganischen Grenzfläche zu einer größeren Barriere, sowohl für die Löcher als auch für die Elektronen, aufgrund eines Schottky-Kontakts kommen kann^[153, 157, 158]. Die entsprechenden Ladungsträger werden sich demnach dort ansammeln, was zu einem vermehrten Elektronen-Loch-Einfang führt^[161].

6.1.1.5 Rekombination und Elektrolumineszenz

Sind in einem Device Löcher und Elektronen von zwei gegenüberliegenden Elektroden in die organische Schicht injiziert worden, so können diese u. U. ein Elektron-Lochpaar bilden. Dabei spricht man von einem (Polaron-)Exciton^[49, 422, 423], welches man zumindest anschaulich als einen angeregten Zustand auffassen kann^[134]. Der Vorgang des Elektron-Loch-Einfangs wird als Rekombination bezeichnet. Wurde dabei eine Ladungsträgersorte vermehrt injiziert, so kann der Überschuss nicht zur Rekombination beitragen und fließt als Strom an der Gegenelektrode ab^[134, 155, 156]. Die Rekombination kann man -kinetisch betrachtet- als bimolekulare Reaktion von Elektronen und Löcher zu einem angeregten Zustand auffassen. Eine hohe Bildungsgeschwindigkeit eines angeregten Zustandes erhält man bei einer hohen Elektronen- (n_e) und Löcherdichte (n_h), sowie bei einer hohen Rekombinationskonstante γ . Die Wahrscheinlichkeit der Rekombination für Elektronen (P_{rek}^-) ergibt sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeit der Rekombination (γn_h) zur Summe aller Prozesse, wie das Wandern durch die Schicht mit der Transitzeit τ_{tr} ^[134, 412, 415, 424, 425]. Zur Herleitung der Rekombinationswahrscheinlichkeit s. Lit.^[134, 425]. Einer Abschätzung zufolge, erhält man eine Rekombinati-

onswahrscheinlichkeit für Elektronen in einem Einschichtdevice zu $\sim 3\%$. Im Falle von Zweischichtdevices mag diese bis zu 33% betragen ^[134]. Zwar ist die Rekombination von fundamentaler Bedeutung in einer OLED, aber ebenso wesentlich ist die Art, wie dieser gebildete angeregte Zustand relaxiert. Die hier erwünschte Form ist demnach die Abgabe eines Lichtquants ($h\nu$) unter Rückkehr in den Grundzustand. Die Ausstrahlung von Licht unter Stromzufuhr wird als Elektrolumineszenz (EL) bezeichnet. Die Ähnlichkeit von Elektrolumineszenz mit Photolumineszenzspektren (PL; Anregung mit Licht), legt die Vermutung nahe, dass die Relaxation des angeregten Zustands denselben Prinzipien zugrunde liegt ^[49, 134]. Die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Zerfalls in der PL ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Zerfalls (k_{rad} ; rad: radiative; strahlend) zur Summe von allen beteiligten Geschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}$; nrad: nicht strahlend) ^[134, 426, 427]. Folglich werden in OLEDs bevorzugt Materialien als Emmitter verwendet, die ‚hohe‘ PL-Quantenausbeuten aufweisen ^[95]. Im Vergleich zur EL gibt es zusätzliche Verlustmechanismen, wie Dissoziation des angeregten Zustandes aufgrund des elektr. Feldes und Quenching in der Nähe der Kathode ^[134, 415, 428]. Weitaus gravierender ist allerdings ein prinzipieller Verlustmechanismus bei der EL, der bei der PL nicht auftritt. Je nach Art des angeregten Zustandes und dessen resultierendem Zerfalls spricht man von Fluoreszenz (Übergang von einem angeregten Singulettzustand in den Grundzustand: S_1-S_0) oder Phosphoreszenz (Übergang von einem angeregten Triplettzustand in den Grundzustand: T_1-S_0). Die möglichen Übergänge können mit dem Jablonski-Termschema veranschaulicht werden (Abb. 6.5 rechts) ^[135]. Phosphoreszenz ist allerdings bei org. Halbleitern häufig ein ineffektiver Prozess. Aufgrund des spinverbotenen Übergangs erfolgt meist strahlungslose Deaktivierung ^[429].

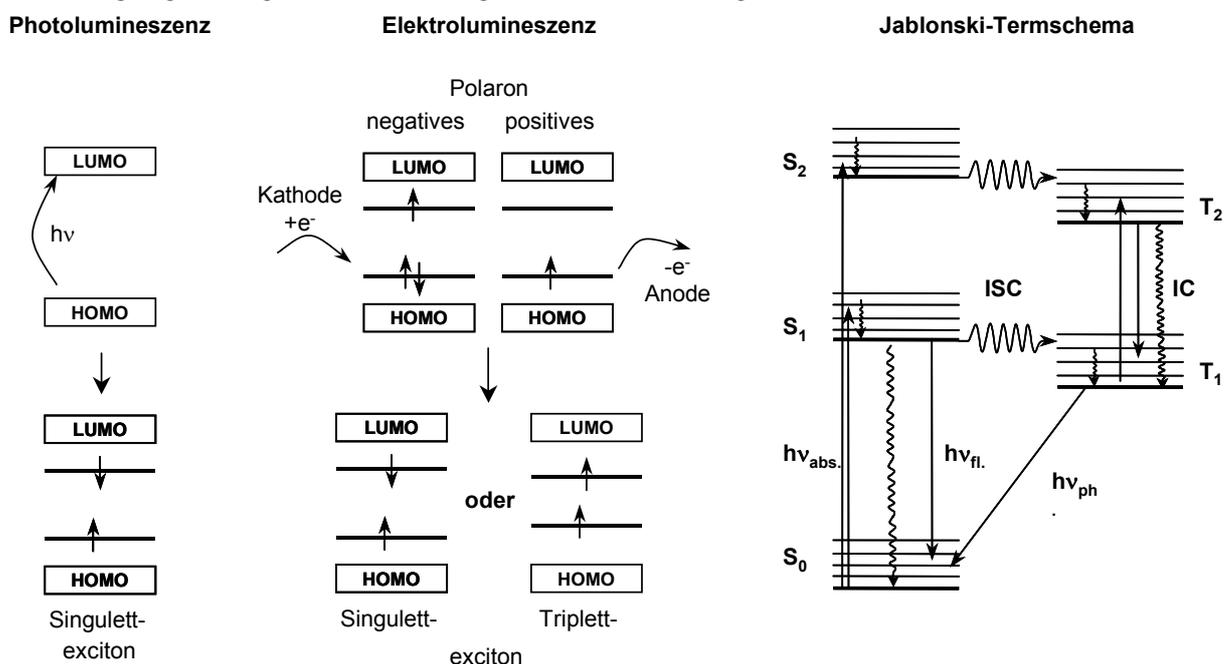


Abb. 6.5 Prozesse bei der PL und EL: links: Bildung von einem Singulettexciton (SE) durch Anregung mit Licht (PL); Mitte: Darstellung der Elektronenbesetzung und Spinzustände von pos. und neg. Polaronen; bei der Rekombination entsteht ein Molekül im angeregten Zustand (SE oder TE) und eines im Grundzustand (nicht dargestellt); rechts: das Jablonski-Termschema veranschaulicht in vereinfachter Form die energetischen Niveaus von Singulett- und Triplettzuständen (elektronische und vibronische Grund- und Anregungszustände) sowie strahlende \rightarrow und nichtstrahlende \searrow Übergänge zwischen den Zuständen ($h\nu_{\text{abs}}$: Absorption, $h\nu_{\text{fl}}$: Fluoreszenz, $h\nu_{\text{ph}}$: Phosphoreszenz, ISC: intersystem crossing, IC: internal conversion); nach ^[48, 49, 135]

Bei der PL wird durch Absorption eines Photons ausschließlich ein angeregter Singulettzustand ($S_{1,2}$) bzw. ein sog. Singulettexciton (SE) gebildet (Abb. 6.5 links). Die max. theoretische Ausbeute des strahlenden Zerfalls von SE beträgt daher $\eta_{SE} = 100\%$ [429].

Im Falle der EL geht man in erster Näherung davon aus, dass die Rekombination von neg. und pos. Polaronen spinunabhängig ist [49, 134, 338]. Im Gegensatz zum angeregten Zustand bei der PL werden hier zwei verschiedene Excitonen gebildet. Aus Abb.6.5 (Mitte) ist ersichtlich, dass diese einen unterschiedlichen Gesamtspin S besitzen. Unter Verwendung der Spinstatistik kann man folgern, dass es dreimal mehr Triplett- (TE; $S=1$) als Singulettexcitonen ($S=0$) geben mag. Die max. Ausbeute an möglicherweise strahlenden Singulettexcitonen $\eta_{SE} = 1/(1+3)$ reduziert sich somit auf 25% [429].

Prinzipiell ist es vorteilhaft, wenn die Triplettexcitonen ebenso zur Emission zur Verfügung stehen können. Allerdings gibt es nur wenige Materialien, die eine Phosphoreszenz im ms- μ s-Bereich aufweisen. Bzgl. der Herstellung und den Prinzipien von org. Leuchtdioden auf der Basis einer Phosphoreszenz siehe Lit. [357, 430-433].

6.1.1.6 Effizienz und physiologische Größen

Eine Möglichkeit die Effizienz einer OLED zu beschreiben ist die Bestimmung der externen Quantenausbeute η_{ext} (detektierte Photonen/injizierte Elektronen) [150, 434]. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis der Lichtleistung zum Strom (W_{photonen}/A) [150, 435]. Bei effizienten OLEDs liegt die externe Quantenausbeute im Bereich von wenigen Prozenten ($\sim 5\%$) [161, 429, 436]. Die externe Quantenausbeute η_{ext} kann dabei als das Produkt $\eta_{SE} \cdot \gamma$ aufgefasst werden, wobei η_{SE} der Singulettexcitonen ausbeute (innere Quantenausbeute; s. o.) und γ der Auskopplungseffizienz ($\gamma = 0.5/n^2 \sim 1/6$ mit n : Brechungsindex des Polymers) entspricht [48, 436, 437]. Die Auskopplungseffizienz beschreibt den Teil des Lichtes, der in Front einer OLED detektiert wird. Die Verlustkanäle (bzgl. γ) sind die Reflektion der Photonen oder das Abführen des Licht zu Seite, wie bei einem Lichtwellenleiter [436, 437]. Kürzlich berichtete Effizienzen von $\eta_{ext} \sim 20\%$ resultieren aus einer „Steigerung“ sowohl der Singulettexcitonen ($\sim 60\%$) als auch des Auskopplungsfaktors ($\gamma = 1/n^2 \sim 1/3$) [436, 437]. Die Abweichung vom o. g. max. Verhältnis der SE zu den TE ergibt sich daher, da die Bildung eines Singulettexciton zu einem Triplettexciton als gleich angenommen wurde ($\sigma_S/\sigma_T \sim 1$) [438-440]. In wohl allen halbleitenden Polymeren ist die Bildung von SE gegenüber TE bevorzugt. Im Falle der niedermolekularen Verbindungen kann dies nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden [436]. Die Spinstatistik an sich bleibt dabei dieselbe. Z.B. ergibt sich für PPV ein Verhältnis von $\sigma_S/\sigma_T = 2.2$ und daher $\eta_{SE} = \sigma_S/(\sigma_S+3\sigma_T) = 42\%$ (s. o.) [438]. Das allerdings derart hohe Effizienzen bis dato eher selten beobachtet werden, liegt an einer wenig berücksichtigten strahlungslosen Deaktivierung von SE beispielsweise durch SE-Dissoziation, Energietransfer oder Polaronquenching [436].

Die Angabe der Effizienz mit η_{ext} ist zwar akademisch interessant, aber technisch schlecht anwendbar. Das menschliche Auge nimmt dieselbe Anzahl von Photonen, welche allerdings eine unterschiedliche Wellenlänge (Farbe) besitzen, unterschiedlich stark wahr. Die Augenempfindlichkeitskurve für das Tagessehen ist in Abb.6.6 (links) dargestellt. Das Gebiet, das sich mit den physiologischen Gegebenheiten beschäftigt, ist die Photometrie und das physikalische Gegenstück die Radiometrie [121, 441]. Folgende photometrische und radiometrische Größen sind hier relevant:

Tab. 6.1 Relevante photometrische und radiometrische Größen (nach ^[121, 441])

Symbol	Photometrische Größe	Einheit	Radiometrische Größe	Einheit
Φ	Lichtstrom	lm	Strahlungsstrom	W
I_0	Leuchtintensität	lm/sr = cd	Strahlungsintensität	W/sr
L	Leuchtdichte	lm/m ² sr = cd/m ²	Strahlungsdichte	W/m ² sr
M	Spez. Lichtausstrahlung	lux= lm/m ²	Spez. Strahlungsemission	W/m ²

Lm: Lumen; Cd: Candela; W: Watt; sr: Steradian

1 W entspricht dabei 637 lm bei einer Wellenlänge von 555 nm. In der normierten Augenempfindlichkeitskurve ergibt sich hier der Wert 1 und anderenfalls kleiner als 1 (s. Abb. 6.6). Ein Steradian ist die dimensionslose Größe des Raumwinkels. Der Raumwinkel ist definiert als die Fläche einer Einheitskugel. Für die gesamte Kugeloberfläche ergibt sich der Wert 4π ^[441]. Die spez. Lichtausstrahlung M einer Lambert'schen Quelle, wie für eine OLED angenommen werden kann ^[150, 435], ergibt sich zu πL ^[435, 441]. Die Effizienz einer OLED wird nun häufig mit ihrem Wirkungsgrad (luminescence efficiency) in cd/A, was ähnlich zur ext. Quantenausbeute (s. o.) ist, oder mit der Lichtausbeute (power efficiency) η in lm/W (phys.: Leistungsausbeute [W/W]) beschrieben ^[9, 48, 69, 70, 153]. Letzteres ist das Verhältnis des Lichtstroms Φ zur elektr. Leistung P_{el} und kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\eta[\text{lm/W}] = \frac{\pi L}{jU} \quad \text{Gl. 6.2}$$

mit L: Leuchtdichte, j: Stromdichte und U: Spannung ^[442].

Neben der Augenempfindlichkeitskurve gilt es zudem berücksichtigen, dass das menschliche Auge drei Farbrezeptoren besitzt, die ihr Maximum bei unterschiedlichen Wellenlängen besitzen ^[121]. Dies kann zur Folge haben, dass physikalisch verschiedene spektrale Zusammensetzungen denselben Farbeindruck hervorrufen. Durch ‚Umformen‘ (bzgl. der Maxima der drei Farbrezeptoren), kann man zu einem Koordinatensystem gelangen, dessen x- und y-Koordinaten eine Zuordnung zu einem empfundenen Farbton erlauben (s. Abb. 6.18).

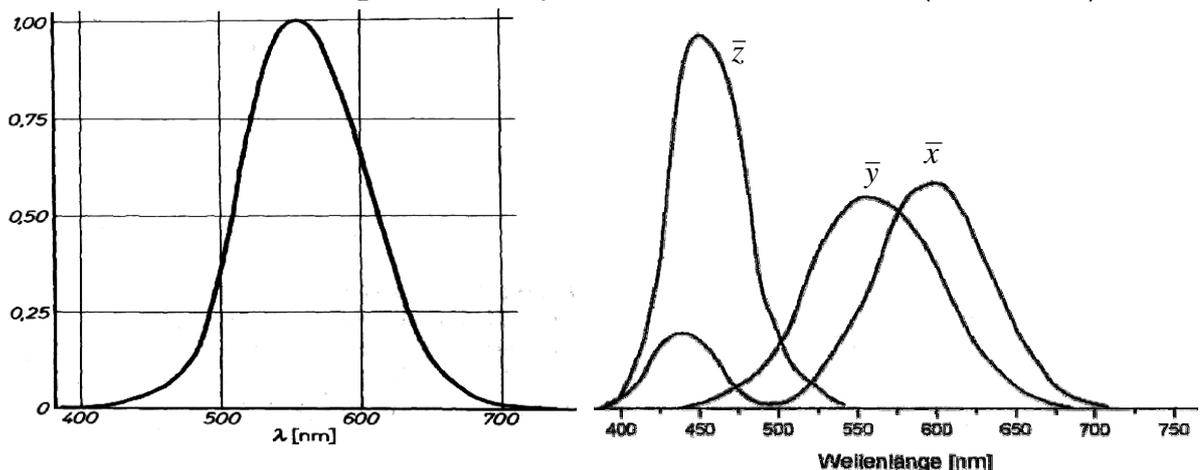


Abb. 6.6 Links: Augenempfindlichkeitskurve (Tagesehen); rechts: normierte Empfindlichkeitskurven der drei Zapfchenrezeptoren des menschlichen Auges mit den Maxima \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} ^[121]; diese ergeben nach ‚Umformen‘ den Spektralzug des CIE-Koordinatensystems; CIE: Commission Internationale de l'Eclairage (internationale Beleuchtungskommission) ^[443]

Die empfundene Helligkeit (pro Zeiteinheit) ist die Summe aus der Reizung aller drei Rezeptoren ^[121].

6.1.2 Sternförmige Moleküle in Zweischichtdevices

Für den Einsatz in organischen Leuchtdioden sind die sternförmigen Moleküle, wie diese in Kap.3 beschrieben wurden geeignet. Je nach deren Struktur können diese unterschiedlichen Funktionen wie Lochleiter, Emitter oder Lochblocker erfüllen (s. Abb. 6.1) erfüllen.

Deren Einsatz in organischen Leuchtdioden ist nachfolgend beschrieben. Die Konfiguration einer einfachen organischen Zweischichtdiode ist Abb. 6.7 dargestellt. Dabei wurde das käuflich erhältliche Arylamin α -NPD eingesetzt. Dieses fungiert in gängigen OLEDs als Lochleiter. Das HOMO-Niveau des α -NPDs liegt bei ~ -5.5 eV (-5.3 eV^[250], -5.7 eV^[408]). Die Ladungsträgerinjektion von ITO (~ -5.0 eV) sollte dabei gewährleistet sein. Im Vergleich dazu liegt das HOMO-Niveau des TFPBs bei -6.2 eV (s. Kap. 3 und ^[353]). Bei einer Bandlücke von 3.5 eV ergibt sich das LUMO-Niveaus zu -2.7 eV. Dies ist ein vergleichbares LUMO-Niveau wie das des Polyfluorens ^[354]. In Analogie zu Polyfluoren-OLEDs wurde daher Calcium als Kathode verwendet ^[444]. Dessen Austrittsarbeit beträgt ~ -3.0 eV. Die Energiebarriere für Elektronen ist demnach verhältnismäßig gering.

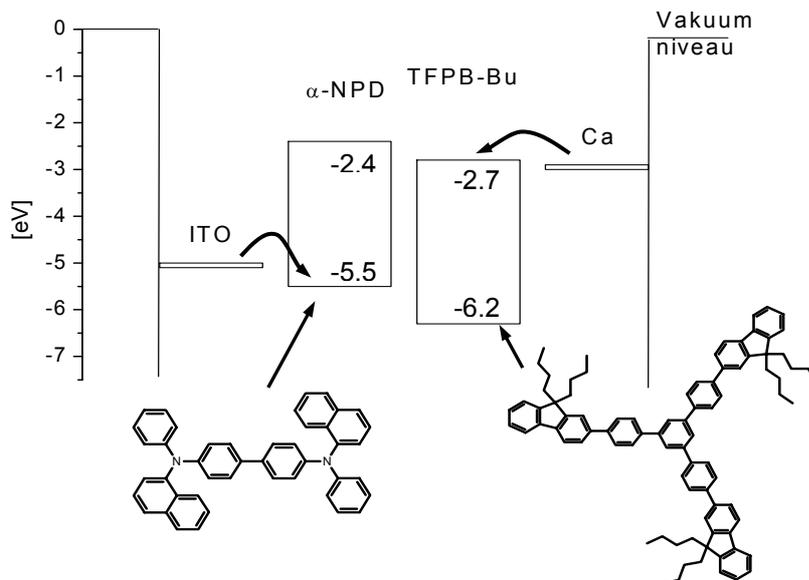


Abb. 6.7 Elektronische Niveaus in der Zweischicht-OLED mit der Konfiguration (ITO/ α -NPD/TFPB-Bu/Ca)

Die Devicepräparation erfolgte durch sukzessive Aufdampfprozesse in einer speziell angefertigten Aufdampfanlage von Leybold. Die Substratvorbehandlung, Devicepräparation und die Bestimmung der einzelnen physikalischen Parameter wurde von S. Berleb durchgeführt. Das Anlagensetup ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die Aufdampfanlage besteht aus zwei Widerstandsheizungen mit je fünf Verdampferpositionen. Dies ermöglicht das gleichzeitige Verdampfen von zwei Substanzen, sowie das Aufdampfen von bis zu 10 Substanzen ohne die Aufdampfanlage zu öffnen. Der Aufdampfstrom kann für jedes Heizsystem mittels eines Shutters unterbrochen werden. Drei Schwingquarzmonitore registrieren dabei die Schichtdickenzunahme. Der Verlauf wird mittels eines Computers aufgezeichnet. Ein Programm regelt dabei konstante Aufdampfraten durch Steuerung der Heizung in Abhängigkeit des Schwingquarzfeedbacks. Zwei der Schwingquarze detektieren den Aufdampfstrom pro Heizsystem. Der Dritte kontrolliert die Schichtdickenzunahme am Substrathalter. Die Entfernung der Ver-

dampferschiffchen zum Substrathalter beträgt dabei ca. 30 cm. Der Substrathalter ist drehbar. Beides soll homogene Schichtdicken auf dem Substrat gewährleisten. Das fertige Device kann schließlich direkt über einen Flanschanschluss in eine Glove-Box überführt werden.

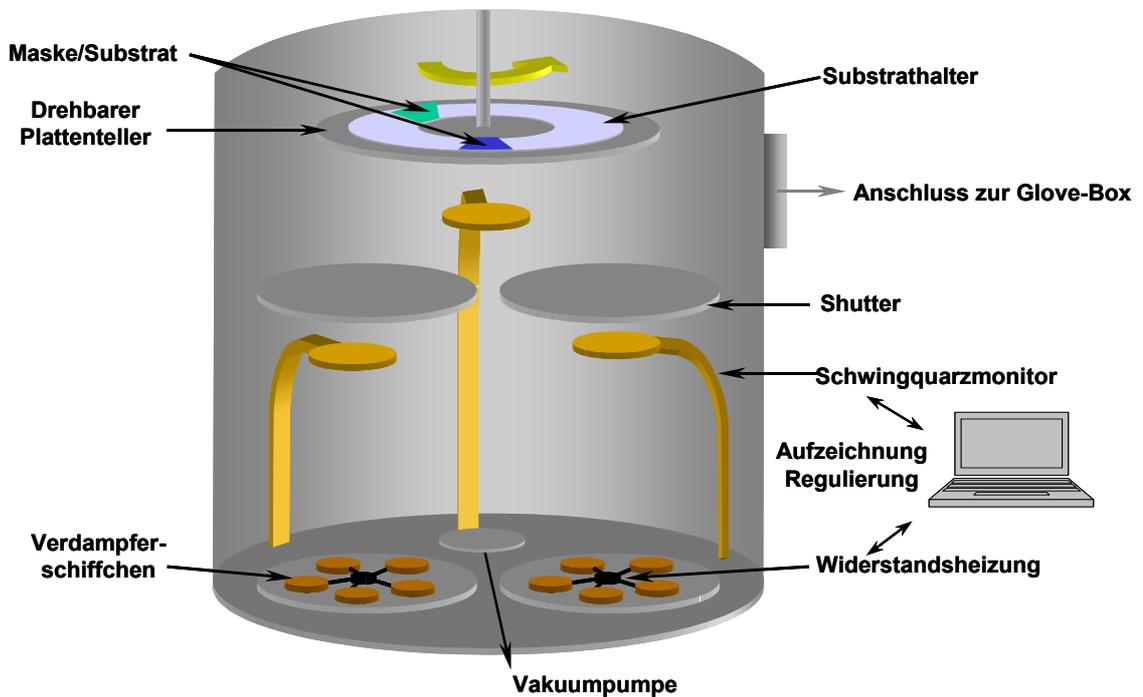


Abb. 6.8 Schematische Darstellung der Aufdampfanlage

Das Device erhält man durch sukzessives Aufdampfen von 60 nm dicken α -NPD-Schicht, 40 nm TFPB-Bu-Schicht und Ca als Elektrode auf einem gereinigtem ITO-strukturiertem Glassubstrat (Substratvorbehandlung: s. Kap.9). Die Charakterisierung des unverkapselten Devices wurde unter Sauerstoffausschluss in einer Glove-Box durchgeführt. Die Strom-Spannungs-Helligkeits-Kennlinie des Devices, sowie die externe Quantenausbeute gegen die Spannung sind in Abb. 6.9 dargestellt.

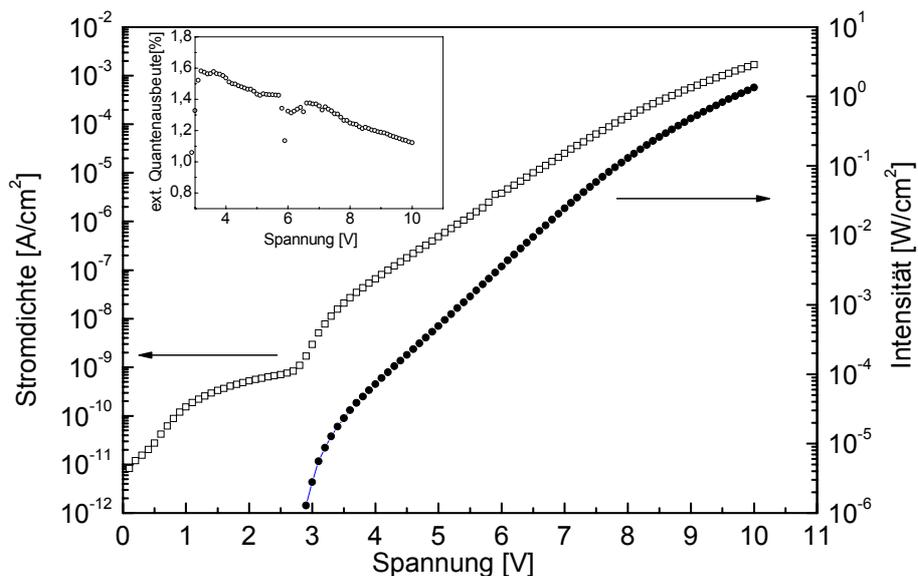


Abb. 6.9 Strom-Spannungs-Lichtleistungs-Charakteristik (IVL-Charakteristik) und externe Quantenausbeute (Inlett) des Devices (ITO/NPD/TFPB-Bu/Ca)

Aus der Strom-Spannungskennlinie erkennt man deutlich einen Knick bei 2,7 V. Das emittierte Licht kann ab ca. 3 V bestimmt werden. Ein wesentlicher Teil für die Lage der Onset-Spannung des Devices mag hierbei auf dem Built-In-Potential zurückzuführen sein. Die Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden beträgt hier $\sim 2,2$ eV. Das die Einsatzspannung in einer Mehrschichtdiode über den Built-In-Potential liegt, kann mehrere Ursachen haben. Dabei führen auch energetische Barrieren zwischen Elektrode und organischem Material, insbesondere zwischen ITO und NPD, zu höheren Einsatzspannungen und geringen Stromdichten (s. Kap. 6.1.1.2). Allgemein wirkt auch ohne injektionslimitierende Einflüsse eine zunehmende Schichtdicke zu höheren Einsatzspannungen ^[414]. Insbesondere hier kann ein zunehmend isolierender Charakter einer vergleichsweise dicken organischen Schicht, wie dies bei Materialien mit sehr großen Bandlücken und den tief liegenden HOMO-Niveaus der Fall ist, den Stromfluss unterbinden. Bei einer Spannung von 10 V steigt dabei die Stromdichte auf ca. 10 mA/cm^2 und die Lichtintensität auf ca. 1.5 W/cm^2 . Die externe Quantenausbeute beträgt dabei immer noch über einem Prozent. Die externe Quantenausbeute wurde hier aus dem Verhältnis der Lichtleistung zur Stromdichte ermittelt. Der relativ hohe Wert von über einem Prozent resultiert dabei aus der vergleichsweise geringen Stromdichte und der relativ hohen Lichtintensität. Dabei entspricht der physikalische Wert von 1.5 W/cm^2 bei 10 V abgeschätzt einem physiologischen Wert von ca. 200 cd/m^2 für eine Emissionswellenlänge von 450 nm. Das Elektrolumineszenzspektrum ist dabei in Abb. 6.10 dargestellt.

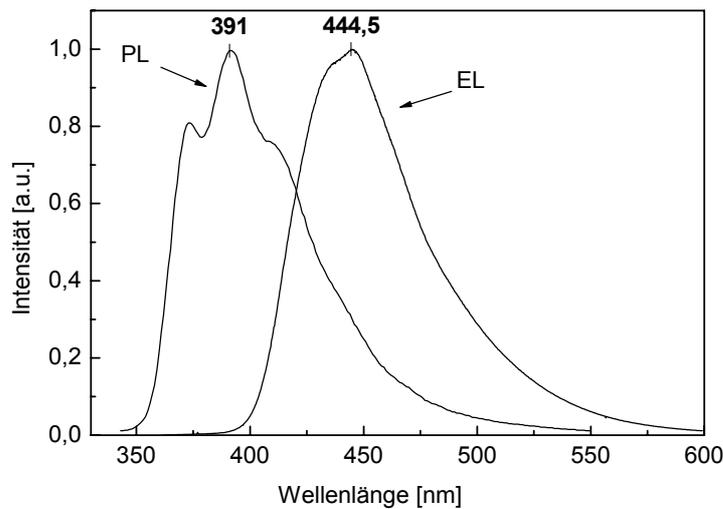


Abb. 6.10 Photolumineszenzspektrum von TFPB-Bu im Film und Elektrolumineszenzspektrum des Devices (ITO/NPD/TFPB-Bu/Ca)

Der Vergleich der verschiedenen Spektren zeigt, dass die Elektrolumineszenz des Devices (ITO/NPD/TFPB-Bu/Ca) um über 50 nm rotverschoben zur Photolumineszenz eines Films von TFPB-Bu ist. Demnach kann die Lichtemission nicht direkt von TFPB-Bu stammen. Um festzustellen, worauf dies zurückzuführen ist, wurden weitere Photolumineszenzspektren von TFPB-Bu und NPD aufgenommen. Diese sind in Abb. 6.11 dargestellt. Im linken Spektrum sind die separat aufgenommenen Fluoreszenzspektren in Lösung dargestellt. Sie zeigen, dass die vergleichsweise strukturlose Form und das Emissionsmaximum mit dem des NPDs übereinstimmen. Des Weiteren wurden Photolumineszenzspektren einer 1:1-molaren Mischung von NPD und TFPB-Bu bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Sie zei-

gen, dass bei einer hohen Konzentration (10^{-3} mol/l) praktisch nur die NPD-Emission vorherrscht.

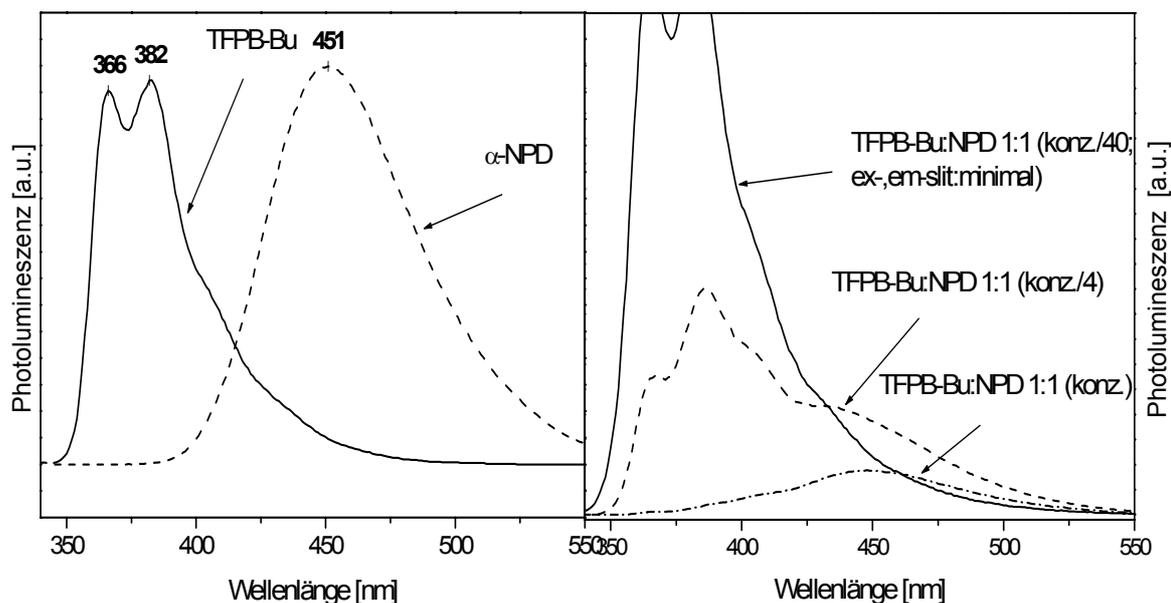


Abb. 6.11 Vergleich der Photolumineszenzspektren von TFPB und NPD (links Aufnahmen der einzelnen Substanzen; rechts: verschieden konzentrierte, 1:1-mol%ige Mischung; die Messungen wurden in THF-Lösungen durchgeführt)

Mit zunehmender Verdünnung tritt die TFPB-Bu-Emission in Erscheinung, welche in stark verdünnten Lösungen die dominante Emission ist. Dies bedeutet, dass die beiden Emissionen prinzipiell nebeneinander existieren (s. mittlere Kurve). Eine mögliche CT-Komplex- oder Exciplexbildung findet wohl nicht statt. Das Fehlen der TFPB-Bu-Emission bei konzentrierten Lösungen mag dabei auf einen Energieübertrag vom sternförmigen Molekül auf das NPD erfolgen. Analog dazu wird dies in stark verdünnten Lösungen vermieden. Die NPD-Emission ist praktisch nicht mehr sichtbar.

Demnach erklären sich die Gegebenheiten des Devices (ITO/NPD/TFPB-Bu/Ca) wie folgt:

Die Elektrolumineszenz der organischen Leuchtdiode bei einem Maximum von 445 nm hat ihren Ursprung offensichtlich vom NPD. Ein Grund hierfür mag die kleinere Bandlücke von 3.1 eV des NPD im Vergleich zu 3.5 eV des sternförmigen Moleküls sein. Häufig erfolgt die Emission in der Schicht mit der niedrigerenergetischen Bandlücke. Auch ein Energieübertrag von dem Material mit der größeren Bandlücke zum Material mit der kleineren Bandlücke mag dabei eine Rolle spielen^[445] (s. Abb. 6.11 rechts). In diesem Fall sind aber auch die innerenergetischen Barrieren der organischen Materialien nicht zu vernachlässigen. Während sich für die Löcher an der NPD-Grenzschicht zum TFPB-Bu eine Barriere von 0.7 eV ergibt, beträgt die Barriere für die Elektronen an der TFPB-Bu-Grenzfläche lediglich 0.3 eV (s. Abb. 6.7). Demnach wirkt wohl das TFPB als effektiver Lochblocker. Dies ist vergleichbar mit einem Device mit einer NPD/BCP-Grenzfläche^[250] (s. Abb. 6.13). Die Rekombination der Ladungsträger findet hier gezwungenermaßen direkt an der Grenzfläche des NPDs zum TFPB-Bu statt. Der Stromfluss durch das Device ist allerdings vergleichsweise gering. Dabei ergibt sich hier bei einem elektrischen Feld von 10^6 V/cm eine Stromdichte von ~ 10 mA/cm². Der Strom, der ein Device durchfließt, ist dabei von der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit der Ladungsträger abhängig. Die energetischen Barrieren zwischen Elektroden und organischen Schichten sind dabei eher gering, so dass dabei eine Ladungsträgerinjekti-

on möglich sein sollte (s. Kap. 6.1.1.2). Demnach ist auch die Onset-Spannung verhältnismäßig niedrig. D.h. es ist möglich auch bei geringeren Spannungen zumindest eine gewisse Zahl an Ladungsträger in die halbleitenden Schichten zu injizieren. Demnach mag dies hier v.a. auf einen isolierenden Charakter der vergleichsweise dicken TFPB-Bu-Schicht zurückzuführen zu sein.

Aus diesen Zweischichtdevice können nun einige Schlüsse für den Aufbau eines effizienteren Mehrschichtdevices gewonnen werden. Die wesentlichen Überlegungen sind nachfolgend geschildert.

6.1.3 Sternförmige Moleküle in Mehrschichtdevices

Ziel ist es hier eine effiziente Leuchtdiode herzustellen, die blaues Licht aus einem sternförmigen Molekül emittiert.

Die Konfiguration eines solchen Mehrschichtdevices ist in Abb. 6.12 dargestellt. Die Überlegungen die zu diesem Aufbau führten sind nachfolgend erläutert.

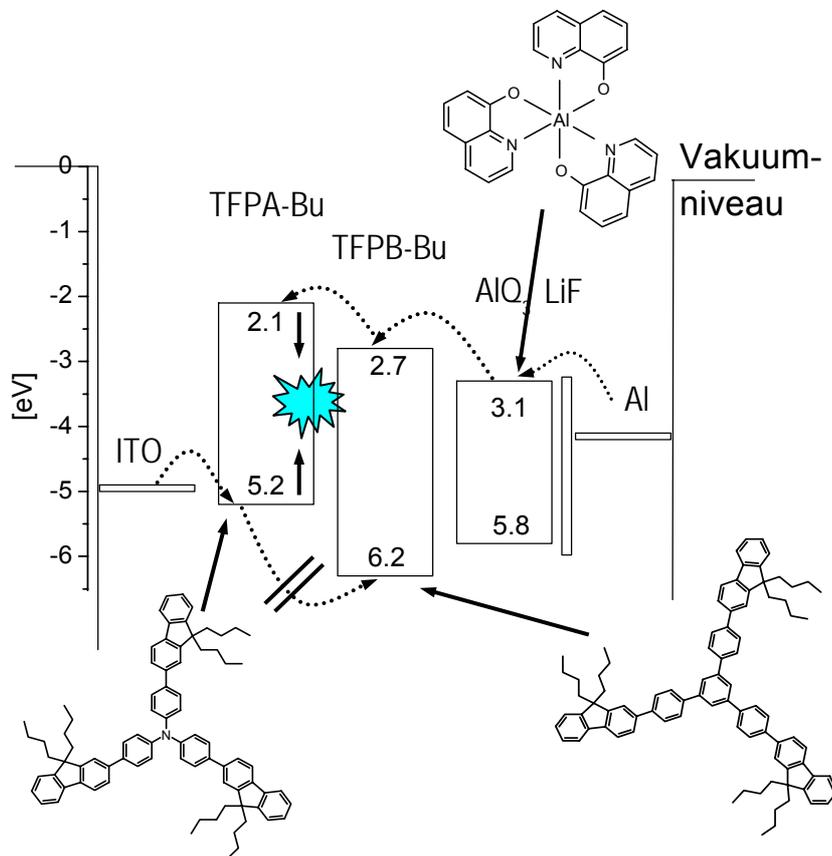


Abb. 6.12 Elektronische Niveaus in der Mehrschicht-LED mit der Konfiguration (ITO/TFPA-Bu/TFPB-Bu/AIQ₃/LiF/Al)

Diese organische Leuchtdiode beinhaltet einen Lochleiter, sowie einen effizienten Elektronenleiter. Als Lochleiter wurde dabei das sternförmige Triphenylaminderivat TFPA verwendet. Dessen HOMO-Niveau liegt bei -5.2 eV. Die Energiebarriere zum ITO ist dabei gering. Als typischer Elektronenleiter kam hier das AIQ₃ zum Einsatz. Bzgl. des Ladungstransports in AIQ₃ s.^[446, 447] Für eine effektive Elektroneninjektion wurde hierbei die literaturbekannte Schichtfolge AIQ₃/LiF/Al^[182] verwendet. Die sehr dünne LiF-Schicht von ca. 1 nm wirkt dabei

nicht als Isolator, sondern dient hier zum Doping der AlQ_3 -Schicht ^[184]. Zudem ergibt sich auch ein günstigeres Niveau im Vergleich zu einer reinen Al-Kathode ^[184, 186], welches die Elektroneninjektion in das LUMO des AlQ_3 (-3.1 eV) ^[99] erleichtert. Das verwendete Kathodenmaterial Aluminium hat den Vorteil aufgrund der niedrigeren Austrittsarbeit von -4.2 eV weitaus weniger oxidationsempfindlich als Calcium zu sein. Um in einer derartigen Diode eine blaue Elektrolumineszenz zu erhalten, soll diese wünschenswerterweise in der TFPA-Schicht hervorgerufen werden. Ein TFPA-Molekül besitzt ein Emissionsmaximum in der Photolumineszenz bei 428 nm im Festkörper. Ein Device mit der Konfiguration I-TO/TFPA/ AlQ_3 /LiF/Al würde allerdings keine blaue Fluoreszenz zeigen. Die Emission würde bei dieser Konfiguration vom AlQ_3 ^[150] oder von einem Exciplex ^[356] aufgrund eines donorakzeptorartigen Charakters der Verbindungen stammen. Um dies zu verhindern wurde eine Lochblockerschicht zwischen dem Loch- und dem Elektronenleiter eingeführt. Diese ermöglicht dann eine Emission, die von der Lochleiterschicht hervorgerufen wird ^[252]. Typische Lochblocker sind das BCP, TAZ oder auch das F-TBB (s. Abb. 6.13).

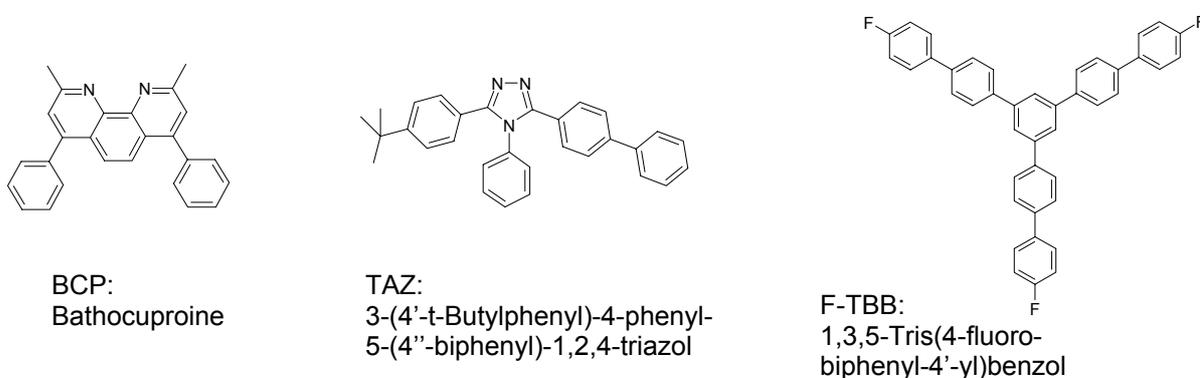


Abb. 6.13 Lochblocker ^[164, 250, 252]

Während allerdings die elektronendefizitären heteroaromatischen Verbindungen mit dem elektronenreichen Lochleitern möglicherweise zu einer Aggregation führen können, ist dies beim F-TBB aufgrund seiner weder donor- noch akzeptorartigen Struktur nicht der Fall ^[252]. Dabei sind die einzelnen Niveaus des F-TBB (HOMO: -6.3eV; LUMO: -2.5eV) mit denen des sternförmigen Triphenylbenzolderivates TFPB-Bu (HOMO: -6.2eV; LUMO: -2.7eV) vergleichbar. In Analogie zum F-TBB besitzt das TFPB-Bu ebenso wenig Donor- noch Akzeptorstrukturen. Eine Exciplexbildung ist daher unwahrscheinlich. Das F-TBB besitzt allerdings lediglich eine Glasübergangstemperatur von 87°C ^[252]. Beim TFPB-Bu hingegen kann ein Glasübergang bei 105°C beobachtet werden. Daher wurde ein solches Molekül als effektiver Lochblocker zwischen dem Lochleiter (TFPA) und dem Elektronenleiter (AlQ_3) eingeführt. Die Devicepräparation erfolgte durch sukzessives Aufdampfen auf ein ITO-strukturiertes Glassubstrat. Die Substratbehandlung ist im experimentellen Teil beschrieben. Die Substratvorbehandlung, Devicepräparation und die Bestimmung der einzelnen physikalischen bzw. physiologischen Parameter wurde von M. Bäte durchgeführt. Das verwendete Anlagensetup ist in Abb. 6.14 dargestellt. Diese modifizierte Aufdampfanlage besitzt dabei drei einzeln regulierbare Effusionzellen zum Aufdampfen von organischen Materialien, sowie zwei Widerstandsheizungen zum Aufdampfen von Salzen (LiF) und Metallen (Al). Vier Shutter vermeiden dabei ein unerwünschtes Aufdampfen auf das Substrat. Fünf Schwingquarzmonitore detektieren dabei die jeweiligen Aufdampftrate entweder direkt an den Effusionzellen oder unmittelbar vor dem Substrat. Um homogene Schichtdicken zu erreichen ist der Plattenteller drehbar. Das wesentliche Feature der Anlage ist die Herstellung von verschiedenen Schicht-

dickengradienten in einem Aufdampfschritt. Dies erreicht man hierbei durch einen mechanisch steuerbaren Shutter am Plattenteller. Dabei können sowohl kontinuierliche Gradienten als auch Stufengradienten hergestellt werden. Spezielle Masken können zudem Teilbereiche des Substrats abdecken. Bei Drehung des Substrats um 180° kann beispielsweise ein weiterer gegenläufiger Gradient aufgedampft werden. Bei Drehung des Substrats um 90° kann ein Kreuzgradient erhalten werden. Damit wird die Präparation von unterschiedlichen Devices in einem Arbeitsschritt auf demselben Substrat und unter denselben Bedingungen ermöglicht. Bei diesem kombinatorischen Screening erhält man Informationen über die optimalen Dicken der einzelnen Schichten zueinander. Somit kann das effizienteste Device eruiert werden. Daneben erhält man direkt zum Vergleich unterschiedliche Referenzdevices auf demselben Substrat.

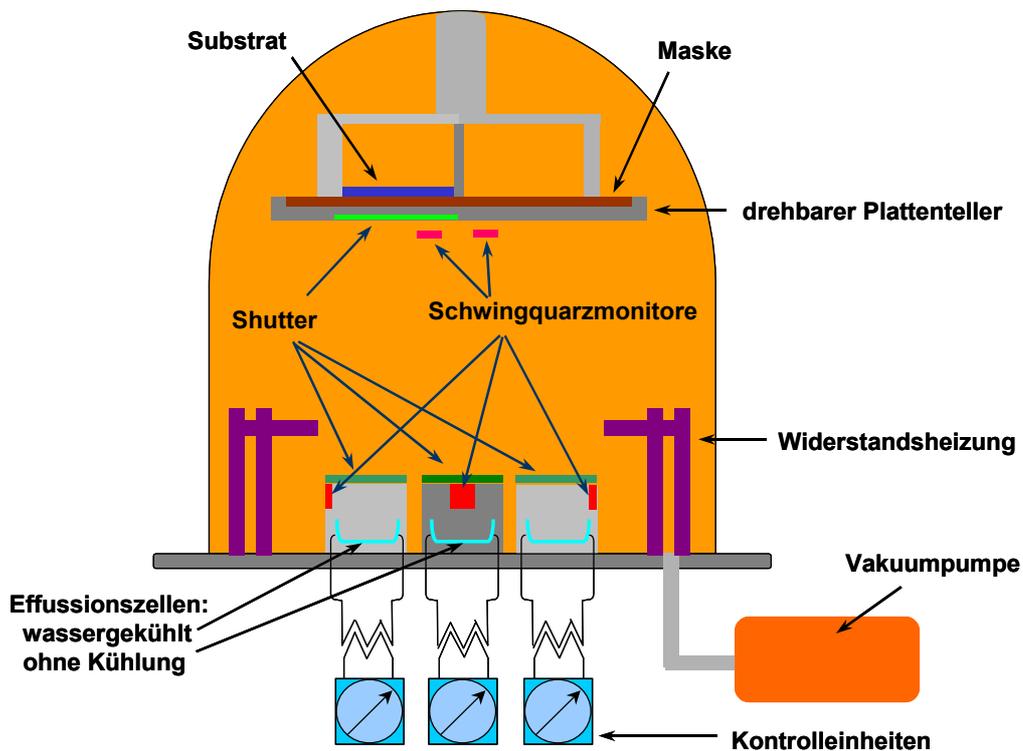


Abb. 6.14 Schematische Darstellung der Aufdampfanlage

In diesem Falle wurde eine 2×21 -Matrix verwendet.

Das Substrat unterteilt sich in zwei Sektoren. In jedem Sektor wurde eine Schicht mit einem Stufengradienten aufgedampft, während die anderen Schichtdicken konstant gehalten wurden. Pro Sektor wurden fünf Stufen aufgedampft. Demnach erhält man pro Stufe je vier gleichwertige Devices. Das Prinzip ist in Abb. 6.14 dargestellt. Die Schichtdickenverhältnisse in effizienten organischen Mehrschichtleuchtdioden sind ungefähr bekannt. So erhält man ein optimales Device auf der Basis aromatischer Amine und AlQ_3 , wenn die Lochtransport-schicht $\sim 60\text{-}70$ nm und die Elektronentransportschicht ~ 40 nm dick ist ^[199, 200]. Lochblock-schichten werden zumeist sehr dünn, typischerweise in $\sim 10\text{-}20$ nm dicken Schichten ^[250, 252, 326, 353], aufgedampft. Die sehr tief liegenden HOMO-Niveaus und die großen Bandlücken der Lochblocker wirken mit zunehmender Schichtdicke isolierend. Daher wird auch häufig beim Verwenden von Lochblockern die Elektronentransportschichtdicke ($\sim 20\text{-}30$ nm) entsprechend verringert ^[250, 252, 326, 353].

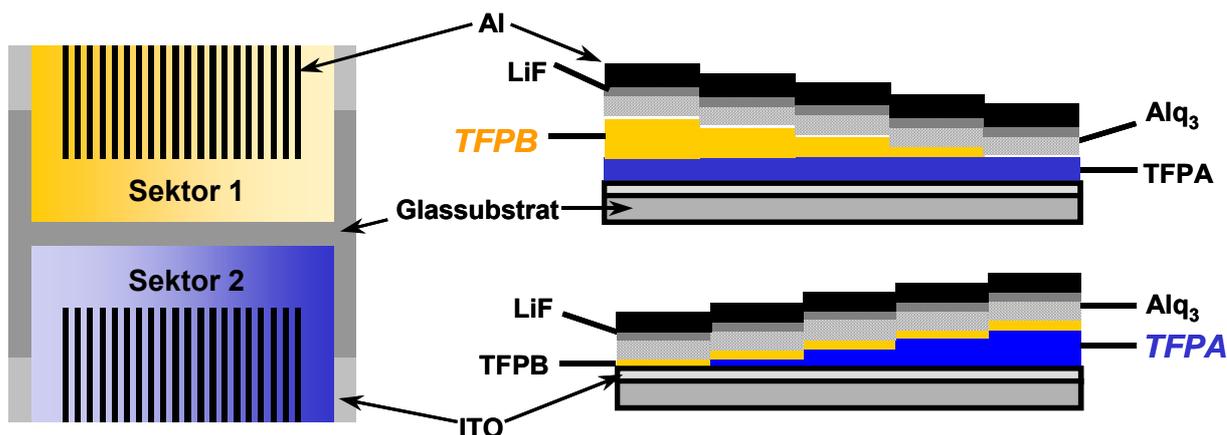


Abb. 6.15 Schema zur Veranschaulichung eines Schichtdickengradienten während einem kombinatorischen Aufdampfverfahren (links: Aufsicht; rechts: Querschnitt)

Da die Gegebenheiten bei den sternförmigen Verbindungen unbekannt waren, wurde deren Schichtdicken variiert. Im Falle des TFPAs wurde dabei ein Stufengradient von 0-70 nm auf das Substrat aufgebracht (s. blauer Sektor). Die wesentlichen Schichtdickenverhältnisse ergeben sich zu:

$$\text{TFPA (0-40-50-60-70 nm) / TFPB-Bu (10 nm) / AlQ}_3\text{ (20 nm) / LiF (1nm)}$$

Dies dient zum Optimieren der Lochtransportschicht. Als Referenzdevice erhält man hier ein OLED ohne Lochtransporterschicht. Im Falle des TFPBs wurde dabei ein Gradient von 0-20 nm auf das Substrat aufgebracht (s. gelben Sektor). Die wesentlichen Schichtdickenverhältnisse ergeben sich hierbei zu:

$$\text{TFPA (70 nm) / TFPB-Bu (0-5-10-15-20 nm) / AlQ}_3\text{ (20 nm) / LiF (1nm)}$$

Dies dient zum Optimieren der Lochblockerschicht. Als Referenzdevice erhält man hier eine typische Zweischicht-OLED ohne Lochblockerschicht.

Vor der eigentlichen OLED-Präparation wurden einfache Vorversuche durchgeführt. Dabei wurden Glassubstrate mit einem fünfstufigen TFPA-Bu-Gradienten oder den entsprechenden TFPB-Bu-Gradienten bedampft. Dies dient zur Korrelation der bestimmten Schichtdicken an den Schwingquarzen mit den tatsächlichen Schichtdicken auf dem Substrat. Des Weiteren kann die Filmqualität und Morphologie auf dem Substrat festgestellt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass solche sternförmigen Moleküle in einem solchen kombinatorischen Verfahren nicht einfach aufgedampft werden können. Die Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzspektren zeigten eine deutliche Rotverschiebung des Spektrums. Dabei handelt es sich hier um dasselbe Phänomen, wie in Kap. 3.6.4 beschrieben. Trotz eines Vakuums von 10^{-6} mbar in der Aufdampfanlage erhält man mit dem Restsauerstoff in der Anlage eine Oxidation der 9-Position zum Fluorenon. Der Energietransfer vom Fluoren zum blaugrünemittierenden Fluorenon ist dabei so effizient, dass die ursprüngliche blaue Emission bei 428 nm nicht mehr beobachtet wird. Dabei erfolgt wohl bevorzugt eine Oxidation bei den elektronenreichen TFPAs im Vergleich zu den rein kohlenstoffhaltigen TFPB-Bu.

Solch kombinatorisch hergestellte OLEDs zeigten eine ähnliche Emissionsfarbe wie ein teiloxidiertes TFPA (s. Abb. 3.42). Da die Emission an der Grenzfläche Lochleiter/Lochblocker stattfindet und alle Devices dieselbe Emissionsfarbe zeigen, bedeutet dies, dass in einer nichtvollständig sauerstofffreien Anlage, eine Oxidation über einen längeren Zeitraum erfolgen muss und der Sauerstoff nicht mit den ersten Aufdampfschritten verbraucht wird. Neben der beobachteten Photolumineszenz an den Filmen der Vorversuche und der Elektrolumineszenz von OLEDs wie diese noch nachfolgend dargestellt werden, kann die hier beobachtete Elektrolumineszenz definitiv nicht auf eine AlQ_3 -Emission zurückzuführen sein. Eine hinreichend sauerstofffreie Aufdampfanlage konnte dabei durch mehrmaliges Fluten und Evakuieren der Anlage mit Stickstoff erhalten werden.

Wie auch in Kap. 3.6.4 geschildert ist, erfolgt verstärkt eine Oxidation zum Fluorenon bei höherer Temperatur (s. Abb. 3.41). Daher wurden verschiedene TFPA mit unterschiedlichen Molekulargewichten getestet, um die Verbindungen zu selektieren, die eine möglichst niedrige Sublimationstemperatur aufweisen. Die besten Ergebnisse, um die ursprünglich reine blaue Emission bei 428 nm von einem sternförmigen Molekül zu erhalten, konnten bis dato mit einem TFPA mit Ethylketten (TFPA-Et) erreicht werden.

Der Devicebetrieb der einzelnen Teilsektoren ist in Abb. 6.16 gezeigt. Hierbei kann man bereits mit bloßem Auge erkennen, dass die einzelnen OLEDs überwiegend blaues Licht emittieren. Lediglich die Referenzdevices zeigen entweder ein grünes oder kein Emissionslicht.

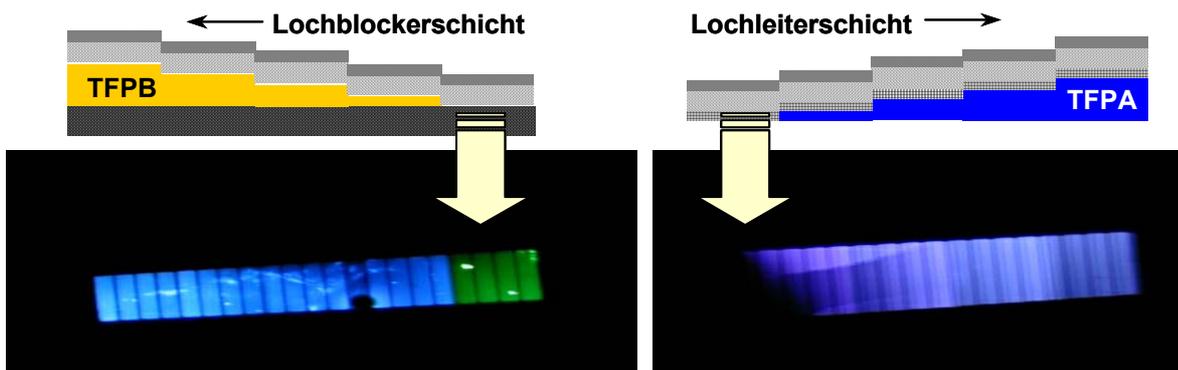


Abb. 6.16 Aufnahme der verschiedenen OLED-Sektoren während des Betriebes (links mit Lochblockergradient: ITO/TFPA-Et (70 nm) /TFPB-Bu (0-5-10-15-20 nm)/ AlQ_3 (20 nm)/LiF (1nm)/Al; rechts mit Lochleitergradient: ITO/TFPA-Et (0-40-50-60-70 nm) /TFPB-Bu (10 nm)/ AlQ_3 (20 nm)/LiF (1nm)/Al; die Pfeile beziehen sich auf die Referenzdevices (s. Text)

Diese Verhältnisse werden nachfolgend an den physikalischen und physiologischen Daten diskutiert.

Von allen verschiedenen Devices wurden spannungsabhängige Elektrolumineszenzspektren aufgenommen. Beispiele dafür sind in Abb. 6.17 dargestellt. Dabei zeigen alle Elektrolumineszenzspektren bis auf die zwei Referenzdevices die gleiche Form und Struktur wie im linken Teil von Abb. 6.17 dargestellt. Diese sind im Vergleich zu den Photolumineszenzspektren von TFPA-Filmen lediglich um 2-6 nm rotverschoben. Die Struktur ist praktisch identisch. Der erste vibronische Übergang in den Elektrolumineszenzspektren nimmt mit zunehmender Spannung an Intensität zu. Bei den Referenzdevices kann dabei im Device mit der Konfiguration ITO/TFPB/ AlQ_3 /LiF/Al bei keiner Spannung ein Elektrolumineszenzspektrum erhalten werden. Im Device mit der Konfiguration ITO/TFPA/ AlQ_3 /LiF/Al kann ein strukturloses Elektrolumineszenzspektrum (s. Abb. 6.17 rechts) aufgezeichnet werden.

Das Maximum erfährt dabei bei zunehmender Spannung eine Blauverschiebung von 511 nach 507 nm. Die Lumineszenz ist dabei nahezu deckungsgleich mit den Photolumineszenzspektren von AlQ_3 -Filmen. Wesentlich ist, dass eine blaue Emission aus dem TFPB bereits mit Einführen einer 5 nm dicken Lochblockerschicht erzwungen werden kann.

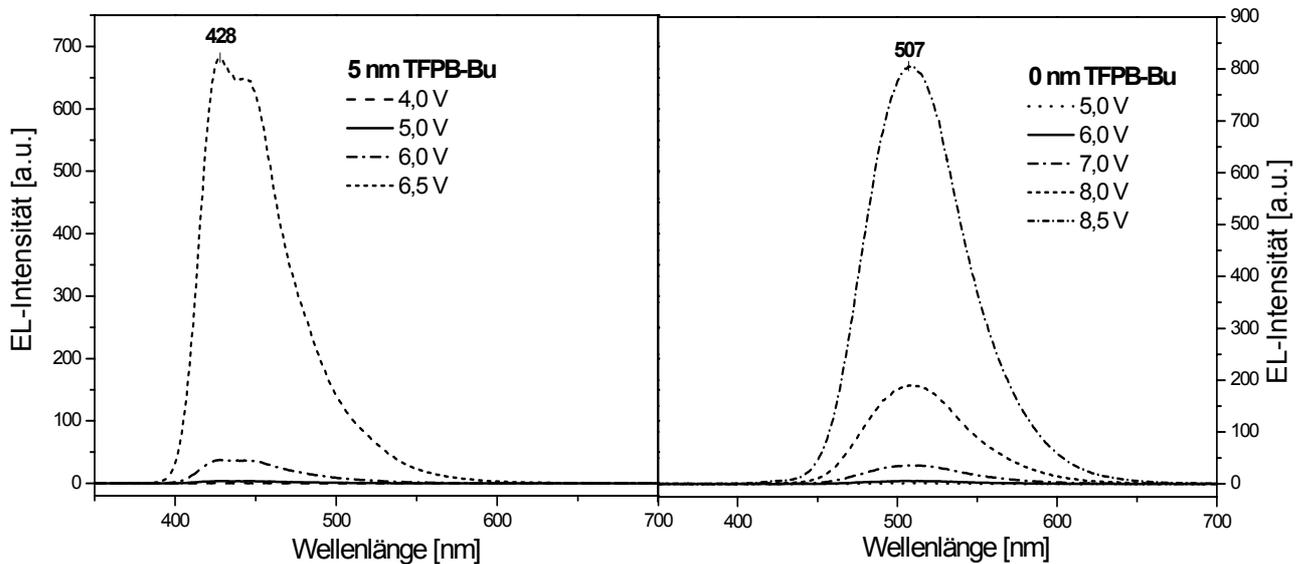


Abb. 6.17 Elektrolumineszenzspektren in Abhängigkeit der Spannung (Devicekonfiguration ITO/TFPA-Et (70 nm)/TFPB(0 bzw. 5 nm)/ AlQ_3 (20 nm)/LiF (1 nm)/Al)

Neben den Elektrolumineszenzspektren wurden die CIE-Koordinaten (CIE: Commission Internationale de l'Eclairage) ^[443] mit einer CCD-Kamera bestimmt. In Abb. 6.18 ist dabei das hufeisenförmige Diagramm abgebildet, welches als Spektralzug der Normfarbtabelle (hier: Standard A) bezeichnet wird. Dieses resultiert aus einer normierten Transformationsmatrix von Normfarbwerten mit den Rezeptorempfindlichkeiten des menschlichen Auge (s. auch Kap. 6.1.1.6). In diesem Fall erhält man die Koordinaten $x=0,154$ und $y=0,146$ für das Device TFPA (70 nm)/TFPB (5nm)/ AlQ_3 (20nm)/LiF(1nm) bei 11,5V. Im CIE-Diagramm kommen diese tatsächlich im blauen Bereich zum Liegen.

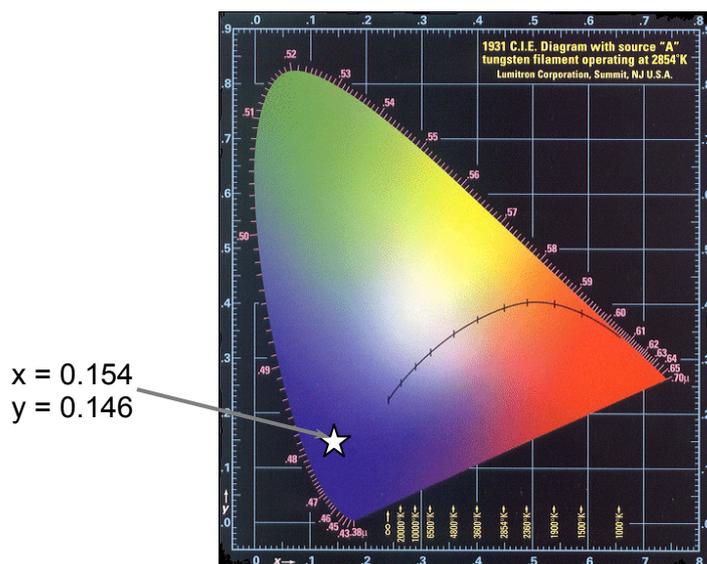


Abb. 6.18 Lage der CIE-Koordinaten von TFPA (70 nm)/TFPB (5nm)/ AlQ_3 (20nm)/LiF(1nm) bei 11,5V in der Normfarbtabelle des CIE-Systems nach Standard A

Daneben das ein Device tatsächlich blaues Licht emittiert, stellt sich die Frage mit welcher Leuchtdichte dies bei einer bestimmten Spannung geschieht. Die verschiedenen Leuchtdichte-Spannungskurven sind Abb. 6.19 dargestellt. Zu beachten gilt, dass hier der physiologische Wert aufgetragen wurde im Gegensatz zu Abb. 6.9 (physikalische Auftragung: Lichtleistung). Die linke Auftragung zeigt, dass ohne eine Lochleiterschicht keine Elektrolumineszenz stattfindet. In ähnlicher Weise, wie in Abb. 6.9, zeigt sich hier, dass eine detektierbare Lichtemission ab 3,5 V stattfindet. Konventionell wird häufig zum besseren Vergleich die Onset-Spannung bei einem bestimmten Candela-Wert angegeben. In diesem Fall wurde die Onset-Spannung für eine Leuchtdichte von $0,1 \text{ cd/m}^2$ angegeben.

Aus beiden Abbildung (Abb. 6.19) erkennt man, dass eine detektierbare Elektrolumineszenz bei einer Spannung von ca. 3-3,5V einsetzt. Die Onset-Spannungen bei einer Leuchtdichte von $0,1 \text{ cd/m}^2$ sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

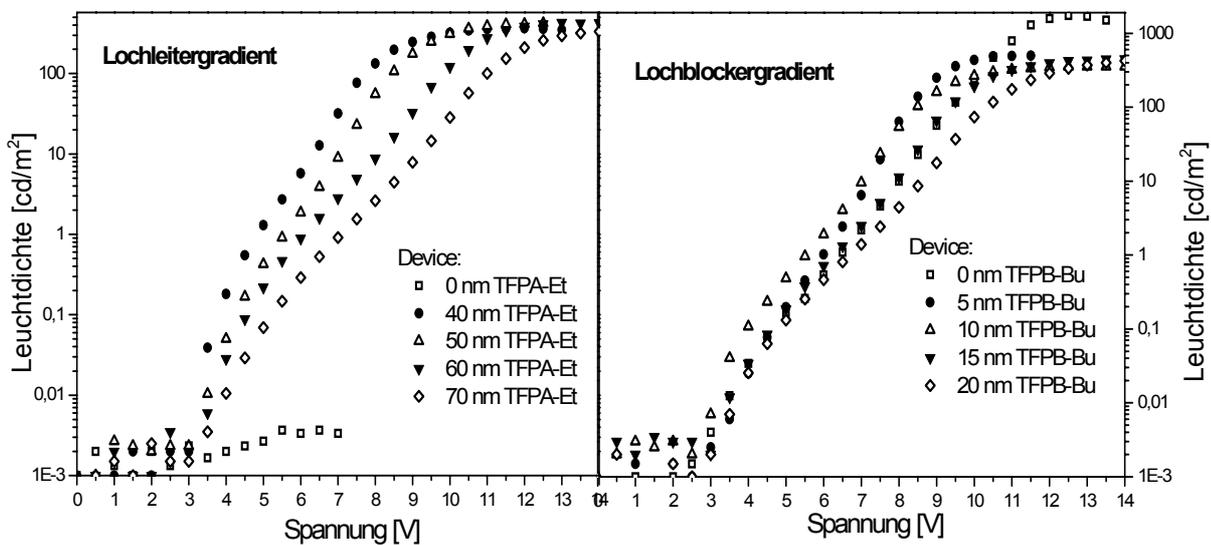


Abb.6.19 Leuchtdichte-Spannungskurven (Sektor 1: rechts; Sektor 2: links) bei unterschiedlichen Schichtdicken

Tab. 6.2 Charakteristische Helligkeits-Spannungswerte in organischen Leuchtdioden mit (I-TO/*TFPA-Et*/*TFPB-Bu*/AlQ₃/LiF/Al)-Konfiguration

Sektor1 (Lochblockergradient; TFPB)			Sektor 2 (Lochleitergradient; TFPA)		
Schichtdicke [nm]	Onset-Spannung ¹⁾ [V]	max. Leuchtdichte cd/m ² @ V	Schichtdicke [nm]	Onset-Spannung ¹⁾ [V]	max. Leuchtdichte cd/m ² @ V
0	4,6	1770	0	-	-
5	4,6	490	40	3,8	370
10	4,0	320	50	4,3	430
15	4,6	440	60	4,6	430
20	4,8	420	70	5,3	350

1) bestimmt bei $0,1 \text{ cd/m}^2$

Daraus erkennt man, dass mit zunehmender Schichtdicke des Lochleiters die Onset-Spannung deutlich ansteigt. (s. Tab. 6.2). Die Onset-Spannungen der Devices mit dem

Lochblockergradienten hingegen variieren kaum. Dies gilt auch für das Device ohne Lochblockerschicht. In einem weiteren kombinatorischen Ansatz wurde dies bestätigt. Die Onset-Spannungen in solchen Devices (Lochleitergradient) steigen reproduzierbar um 1-2 V mit zunehmender Schichtdicke des TFPA. Sie sind praktisch unabhängig von den Schichtdicken des TFPBs.

Die maximalen Leuchtdichten entnimmt man i.a. an der Stelle, wo die Leuchtdichte ein Plateau erreicht oder ein Maximum überschreitet. Für alle blauemittierenden Devices ergibt sich dabei ein ähnliches Bild. Die maximalen Leuchtdichten betragen ca. 400 cd/m^2 . Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Spannung, bei der die max. Leuchtdichte erreicht wird. Dies gilt hier für die Lochleiter- und Lochblockergradienten gleichermaßen. Die max. Leuchtdichte für das Referenzdevice ohne Lochblockerschicht (TFPA (70nm) / AIQ₃(20nm)/LiF(1nm)) beträgt dabei 1770 cd/m^2 bei 12,5 V. Dies ist ein typischer Wert, wie er für viele AIQ₃-basierende Devices erhalten wird ^[150]. Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges ist allerdings im grünen weitaus höher als im blauen Bereich (s. Kap. 6.1.1.6). Im Allgemeinen kann sich dabei ein Unterschied, je nach Lage in der Augenempfindlichkeitskurve, von bis zu vier Größenordnungen ergeben ^[121]. Die Zahl der emittierten Photonen ist bei dem blauen Emitter (TFPA) größer als bei dem grünen Emitter (AIQ₃).

Neben den Leuchtdichten in Abhängigkeit von der Spannung, wurde auch die Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung bestimmt. Der spannungsabhängige Verlauf dieser makroskopischen Größe kann einen groben Einblick über Energiebarrieren vermitteln.

Die Stromdichte-Spannungskurven solcher TFPA-Et/TFPB-Bu/AIQ₃/LiF sind in Abb. 6.20 dargestellt.

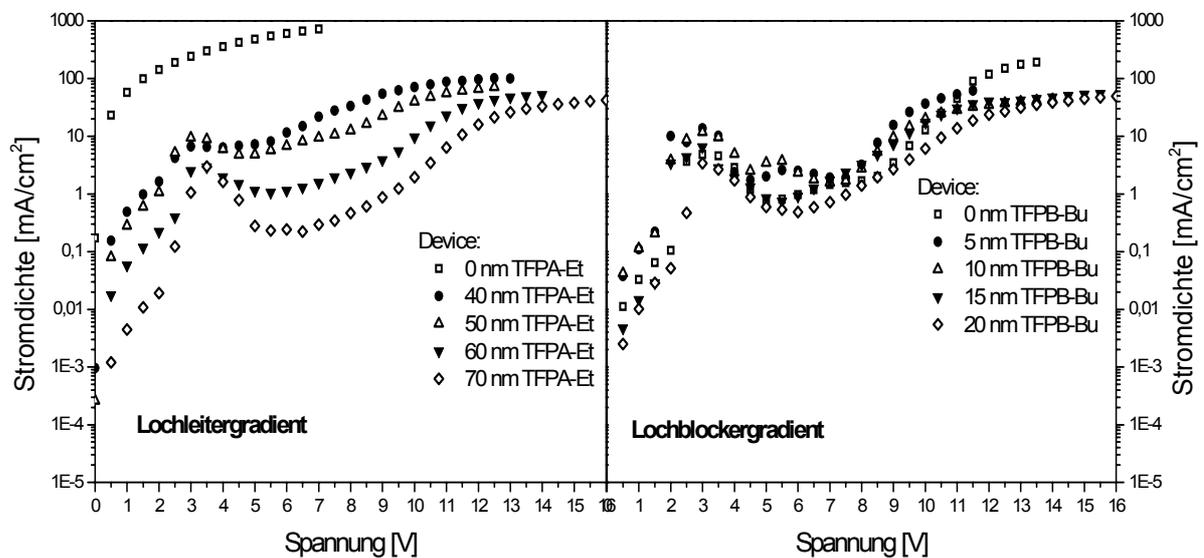


Abb.6.20 Stromdichte-Spannungskurven (Sektor 1: rechts; Sektor 2: links) bei unterschiedlichen Schichtdicken

Die Abbildungen zeigen, dass es sich nicht um optimale Devices bzgl. des Verlaufs der Stromdichten handelt. Insbesondere in der linken Abbildung erkennt man bei den dünneren TFPA-Schichten, dass bereits bei $\sim 0,5 \text{ V}$ Ströme von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ fließen. Bei ca. 3 V ergibt sich ein Maximum für alle TFPA-Devices mit Stromdichten im Bereich von $1-10 \text{ mA/cm}^2$. Diese steigen bei weiterer Erhöhung der Spannung eher gering auf einige 10 mA/cm^2 bis ca. 100 mA/cm^2 an. Dieser flache Verlauf der Stromdichte bestimmt letztendlich im wesentlichen Maße die Form Effizienz-Spannungskurven (s. Abb. 6.21).

Die Effizienz eines Devices (luminescence efficiency; Wirkungsgrad) kann aus dem Verhältnis der Leuchtdichte zur Stromdichte ermittelt werden. In Abb. 6.9 (Inlett) wurde die Effizienz in Form der externe Quantenausbeute (detektierte Photonen/injizierte Elektronen) gegen die Spannung aufgetragen. In diesem Fall wurden erfolgte die Auftragung der physiologischen Größe (Leuchtdichte/Stromdichte) gegen die Spannung.

Wie in Abb. 6.17 dargestellt ändern sich die Elektrolumineszenzspektren der Devices bei steigender Spannung nicht. Ein Einfluss auf den Kurvenverlauf aufgrund eines anderen physiologischen Wertes ist nicht zu erwarten. Demnach sollte aber auch der Verlauf der Effizienz, ungeachtet der logarithmischen Auftragung, in gewisser Weise mit dem einer entsprechenden externen Quantenausbeute vergleichbar sein. Die Effizienz-Spannungskurven sind in Abb. 6.21 und die maximalen Effizienzen in Tab. 6.3 dargestellt.

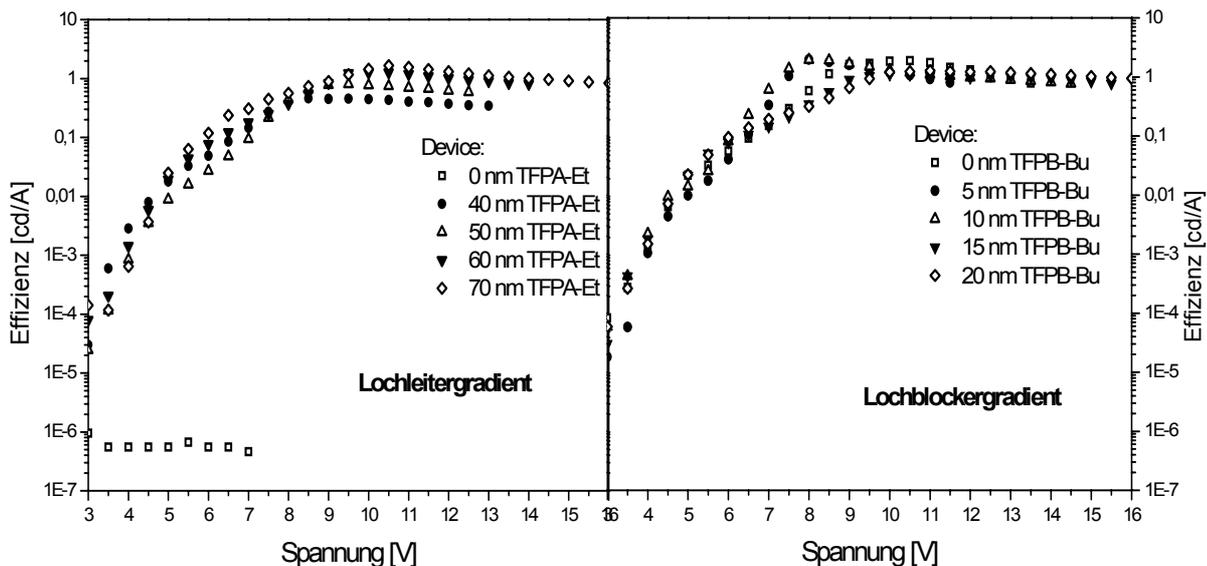


Abb.6.21 Effizienz-Spannungskurven (Sektor 1: rechts; Sektor 2: links) bei unterschiedlichen Schichtdicken

Tab. 6.3 Charakteristische Stromdichte und Effizienzwerte in organischen Leuchtdioden mit (ITO/*TFPA-Et*/*TFPB-Bu*/AlQ₃/LiF/Al)-Konfiguration

Sektor1 (Lochblockergradient; TFPB)				Sektor 2 (Lochleitergradient; TFPA)			
Schichtdicke [nm]	Stromdichte [mA/cm ²] _{@12 V}	max. Effizienz [cd/A] @ V		Schichtdicke [nm]	Stromdichte [mA/cm ²] _{@12V}	max. Effizienz [cd/A] @ V	
0	119	1,9	10,5	0	>1000	-	-
5	60@11,5V	2,0	8	40	97	0,5	8,5
10	41	2,0	8	50	67	0,8	9,5
15	35	1,2	10	60	38	1,3	9,5
20	12	1,1	10	70	12	1,7	10,5

Die maximalen Effizienzen treten hier allerdings erst bei hohen Spannungen von ca. 10 V auf. Dies ist tatsächlich untypisch für OLEDs. Ein typischer Effizienzverlauf beginnt mit einem steilen Anstieg, welcher nach Überschreiten eines Maximums stetig abfällt (s. Inlett in Abb. 6.9). Das Maximum der Effizienz befindet sich dabei nahe beim Einsetzen der Elektrolumineszenz (Onset). Dies ist verständlich, da beim Einsetzen der Elektrolumineszenz zumeist

sehr geringe Ströme fließen, die im weiteren Verlauf weitaus stärker Anwachsen als die Elektrolumineszenz. Wie in Abb. 6.20 dargestellt, sind hier die Stromdichten bereits bei einsetzender Elektrolumineszenz relativ hoch und steigen schließlich vergleichsweise langsam. Dies erklärt den Verlauf der Effizienz-Spannungskurven.

Abbildung 6.21 veranschaulicht einen Wirkungsgrad eines Devices bei einer bestimmten Spannung. Technisch sollen OLEDs hohe Effizienzen bei niedrigen Spannungen aufweisen. Dies soll einen effizienten Betrieb eines Devices bei geringerer Leistungsaufnahme, sowie eine geringe Verlustleistung (Wärme) ermöglichen. Andererseits sind es die zwei entgegengesetzten Ladungsträger, also demnach der Strom der ein Device durchfließt, die ein Exciton bilden, welches strahlend zerfallen kann. Daher erfolgte in Abb. 6.22 die Auftragung der Stromdichte gegen die Effizienz. Diese sollte dann auch vergleichbar mit Devices mit optimierten Stromdichte-Spannungskennlinien sein.

Diese zeigen einen typischen Verlauf. Nach einem schnellen Anstieg folgt ein flacher Abfall der Kurven. Die Effizienzen sinken zudem mit geringer werdender Lochleiterschichtdicken. Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Zum einen mag klar sein, dass in den insgesamt dünneren organischen Schichten, die Stromdichten höher sind. Es kann aber auch in den dünneren Schichten aufgrund der geringeren Nähe der Rekombinationsschicht zur Elektrode leichter ein Quenching der Singulettexcitonen erfolgen. Auch die vorherrschenden höheren elektrischen Felder bewirken eine zunehmende Singulettexcitonendissoziation.

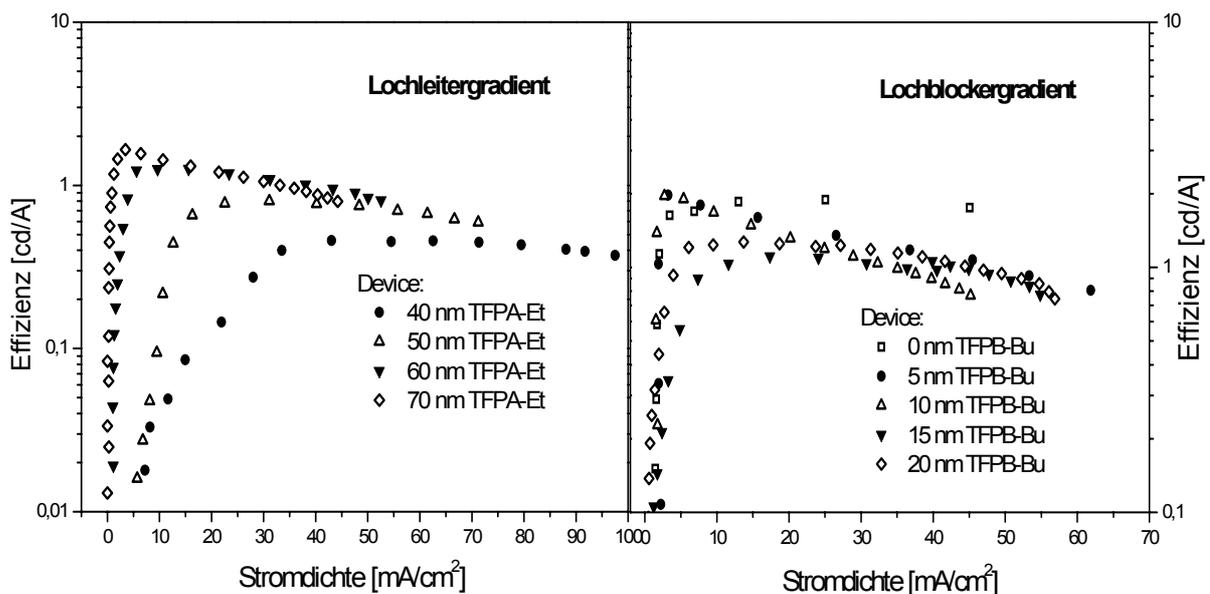


Abb. 6.22 Effizienz-Spannungskurven (Sektor 1: rechts; Sektor 2: links) bei unterschiedlichen Schichtdicken

Vergleich von verschiedenen kombinatorischen Ansätzen:

Die Daten und Aufnahmen in den Abbildungen 6.16-6.22 wurden von organischen Leuchtdioden mit der Konfiguration **TFPA-Et**/TFPB-Bu/AIQ₃/LiF erhalten. Daneben wurden in derselben Weise weitere Devices mit je einem Lochleiter- und Lochblockergradienten (s. Abb. 6.15) mit der Konfiguration **TFPA-Bu**/TFPB-Bu/AIQ₃/LiF hergestellt. Die Devicekonfiguration unterscheidet sich lediglich durch die Alkylketten in der 9-Position des Fluorens des sternförmigen Triphenylaminderivats (TFPA). Zwar beruht die blaugrüne Emission der solcher TFPA-Bu/TFPB-Bu/AIQ₃/LiF-Devices auf einer Fluorenonemission, aber die weiteren Daten, wie die Strom-Spannungskennlinien können zum Vergleich mit dem ersten Ansatz herange-

zogen werden. Diese zeigen, dass die wesentlichen herausgestellten Abhängigkeiten reproduzierbar sind. So kann hier (TFPA-Bu/TFPB-Bu/AIQ₃/LiF) eine ähnliche Abhängigkeit in den Effizienz-Stromdichte-Kurven von den Lochblockerschichtdicken festgestellt werden. Der Abfall der Effizienz nach Überschreiten des Maximums ist allerdings deutlich flacher. Beispiele hierfür sind in Abb. 6.23 dargestellt.

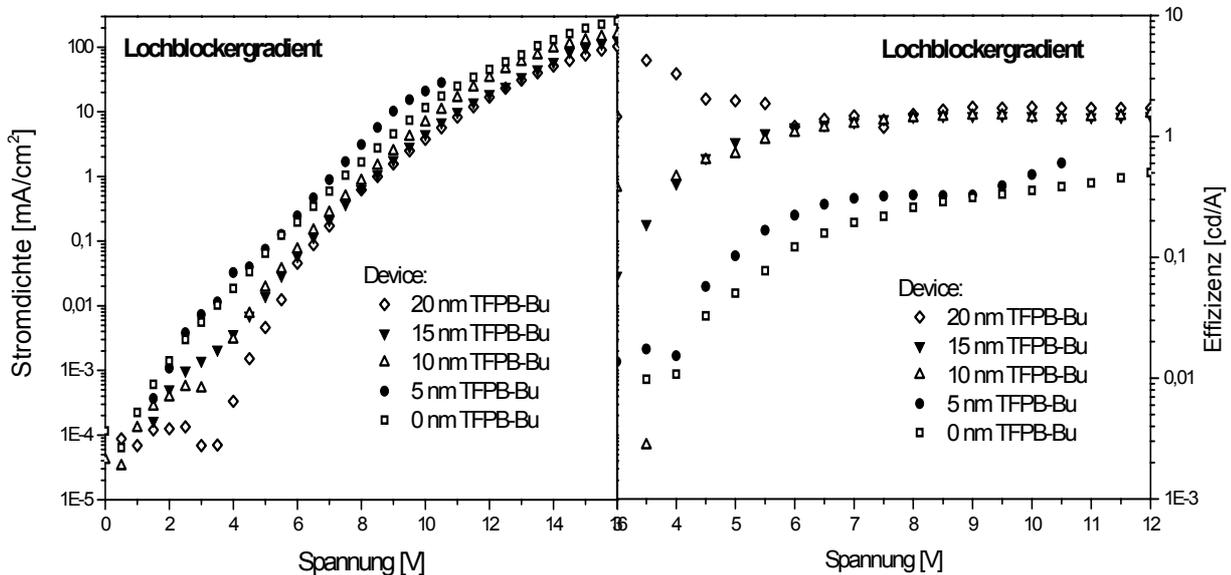


Abb.6.23 Stromdichte-Spannungskurven (links) und Effizienz-Spannungskurven (rechts) bei unterschiedlichen Lochblockerschichtdicken von Devices mit der Konfiguration TFPA-Bu/TFPB-Bu (0-5-10-15-20nm)/AIQ₃/LiF

Dabei soll v.a. dargestellt werden, dass auch OLEDs auf der Basis von sternförmigen Triphenylaminen (TFPA/TFPB/AIQ₃/LiF) typischere Stromdichte-Spannungsverläufe zeigen mit den entsprechenden Effizienz-Spannungskurven. In der linken Auftragung (Abb. 6.23) erkennt man, dass mit zunehmender Lochblockerschicht der Stromfluss erst bei höherer Spannung einsetzt. Bei einer Dicke von 20 nm ist der Verlauf dabei ähnlich zum NPD/TFPB-Device. Demnach wirkt eine TFPB-Schicht zunehmend isolierend. Die entsprechenden maximalen Stromdichten sind deutlich höher und können mehrere 100 mA/cm² erreichen. Der Vergleich der Kurven in Abb. 6.23 (links) zu denen in Abb. 6.21 (rechts) zeigt auch, dass diese ab 8 V, obgleich auch hier die Stromdichten unterschiedlich sind, zumindest in ihren Lagen zueinander vergleichbar sind. Ein Device mit einer 5 nm dicken Lochblockerschicht besitzt reproduzierbar eine etwas höhere Stromdichte als das Referenzdevice. Mit zunehmender Lochblockerschicht verringert sich der Stromfluss. Erwartungsgemäß zeigt sich dann in den Devices, dass die maximalen Effizienzen gegen der Spannung (Abb. 6.23 rechts) näher an den Onset der Elektrolumineszenz zum Liegen kommen. Die maximalen Effizienzen befinden sich dabei zwischen 3,5 und 7 V. Das in diesem Fall alle Kurven oberhalb des Referenzdevices zum Liegen kommen liegt an den hohen Leuchtdichten von mehreren 1000 cd/m². Diese hohen Leuchtdichten können auf die blau-grüne Emission des Fluorenons zurückgeführt werden und überschreiten z. T. mehrere cd/A.

Zusammenfassung:

In diesem Kapitel wurde die Präparation und die Effizienz von sternförmigen Molekülen in organischen Mehrschichtdioden vorgestellt.

Bzgl. der Anforderungen an das Material, kamen sternförmige Verbindungen zum Einsatz, die

- amorphe Filme bilden
- Glasübergangstemperaturen von $\sim 100^\circ\text{C}$ und höher besitzen
- aufdampfbar sind.

Somit ist der Aufbau von thermisch und morphologisch stabilen Mehrschichtdevices möglich. Bzgl. der elektronischen Struktur können solche Verbindungen als effiziente Lochblocker, wie das Triphenylbenzolderivat (TFPB) eingesetzt werden. In Abhängigkeit von den elektronischen Niveaus der Devicekonfiguration ermöglicht das TFPB eine Emission aus der Lochleiterschicht. Dabei konnte eine Zweischichtdiode mit der Emission aus dem Lochleiter NPD mit einer externen Quantenausbeute von $\sim 1,1\%$ bei 10V hergestellt werden. Darauf basierend wurden Mehrschichtdevices mit der Konfiguration TFPA/TFPB/AlQ₃/LiF hergestellt. Blaue Emission konnte in diesem Fall aus einem sternförmigen Triphenylaminderivat mit Ethylketten (TFPA-Et), welches als Lochleiter und als Emitter fungierte, erhalten werden. Die max. Leuchtdichten liegen dabei bei ca. 400 cd/m^2 bei $\sim 11\text{V}$. Zunehmende Lochblockerschichtdicken wirken vermutlich auch hier zunehmend isolierend. Die max. Effizienzen ergeben sich zu $\sim 2 \text{ cd/A}$ bei $\sim 10\text{V}$. Die max. Lichtausbeute ergibt sich hier zu ca. 0.8 lm/W (s. Gl. 6.2), welches lediglich mit einem Faktor 5 unter den Angaben von CDT (4 lm/W)^[151] für blaue Leuchtdioden liegt. Die max. Lichtausbeuten aus einem weiteren kombinatorischen Ansatz mit einem TFPA-Bu-Molekül als Lochleiter und Emitter liegen bei 4 lm/W . Diese zeigten allerdings eine blaugrüne Emission.

Bezüglich der nichtoptimalen Strom-Spannungscharakteristik der rein blauen Leuchtdioden und gegebenenfalls einer weiter optimierten Devicekonfiguration, wie z.B. die Verwendung einer Buffer-Schicht (s. Kap. 1.3) und eines effektiveren Elektronentransporters, sollten die Effizienzen und Lichtausbeuten noch deutlich steigerbar sein.

6.2 Organische Feldeffekttransistoren

Ein Transistor ist ein Bauelement in einer (integrierten) Schaltung. Mindestens zwei Transistoren benötigt man für die Ansteuerung eines einzigen Pixels in einem Aktiv-Matrix-OLED-Display^[74, 207] (s. Kap. 1.3.3). Ein Ensemble von Bauelementen ermöglicht logische Schaltungen, wie beispielsweise Inverter, NAND- oder NOR-Schaltungen und wiederum aus solchen Ensembles können beispielsweise Ringoszillatoren und letztlich komplexe integrierte oder komplementäre Schaltkreise hergestellt werden^[221, 229].

Organische Transistoren sind im Vergleich zu anorg. Transistoren kostengünstig^[220]. Großflächige Schichten können durch einfache Prozesstechniken bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden. Dabei können auch flexible Devices realisiert werden^[221-223]. Dennoch gibt es wesentliche Unterschiede zwischen organischen zu anorganischen Transistoren. Ein OTFT (organic thin film transistor) wird typischerweise nur im Akkumulation Modus betrieben^[229] und anorganische Transistoren häufig im Inversion Modus. Der Betrieb in nur einem Modus liegt an der breiteren Bandlücke der Organik (s. Kap.1.4). Die Dimension eines typischen organischen Transistors ist bis dato nicht beliebig klein (s. hierzu Abb. 6.25). Die entsprechenden maximalen Frequenzen von integrierten Schaltungen liegen vermutlich bei einigen 10 kHz ^[229]. Diese Frequenz ist abhängig vom On/Off-Verhältnis (benötigt: 10^6 - 10^8)^[243] und dieses wiederum von der Beweglichkeit μ_{FET} (benötigt: $0,01$ - $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) der Ladungsträger in

einem org. Transistor ^[243]. Hochkomplexe und hochintegrierte Schaltkreise, wie ein Computerchip, sind daher nicht realisierbar ^[15, 63, 214]. Der Anwendungsbereich muss v.a. in billiger und einfacher Elektronik liegen ^[15, 16].

Um Abzuschätzen wie effizient solche möglichen Bauteile sein können, werden die wesentlichen physikalischen Daten (μ_{FET} , On/Off-Verhältnis) dabei aus einem einzelnen Transistor ermittelt.

Die wesentlichen Definitionen und physikalischen Gegebenheiten werden in dem folgenden Kapitel vorgestellt. Anschließend wird die Transistoraktivität von linear aufgebauten Molekülen und sternförmigen Moleküle beschrieben. Die Reaktivmesogene und deren Photostrukturierbarkeit werden in Kap. 6.2.5 vorgestellt.

6.2.1 Einteilung, Aufbau und Präparation von organischen Feldeffekttransistoren

Organische Transistoren können nach ihren Majoritätsladungsträgern eingeteilt werden. Dabei unterscheidet man ‚p-type‘ oder ‚n-type‘ Transistoren ^[63]. Im ersteren sind dabei Löcher die hauptsächlichen Ladungsträger in den letzteren Elektronen. Alle hier dargestellten Transistoren sind ‚p-type‘ Transistoren.

Ein gewöhnlicher Transistor besitzt typischerweise eine Drei-Elektroden-Anordnung (s. Abb. 4.2). Wesentlich dabei ist die ‚Trennung‘ der Gate-Elektrode von der halbleitenden Schicht. Diese erfolgt durch eine isolierende Schicht ^[228]. Solche Transistoren können dabei in MISFET (metal-insulator-semiconductor field effect transistor), MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor) oder MESFET (metal-semiconductor field effect transistor) unterteilt werden ^[228]. Die nachfolgenden Transistoren werden häufig als MISFET bezeichnet.

Des Weiteren kann eine Einteilung nach dem Aufbau bzw. der Präparationsreihenfolge des Transistors erfolgen. Dabei kann man zwischen Top-Gate oder Bottom-Gate Devices unterscheiden. Bei den Bottom-Gate-Devices kann zudem eine Einteilung in Top-Contact- oder Bottom-Contact-Devices erfolgen. Die hier dargestellten Transistoren sind ausschließlich Bottom-Gate-Devices. Die Struktur entspricht dabei der rechten Variante (s. Abb. 6.24).

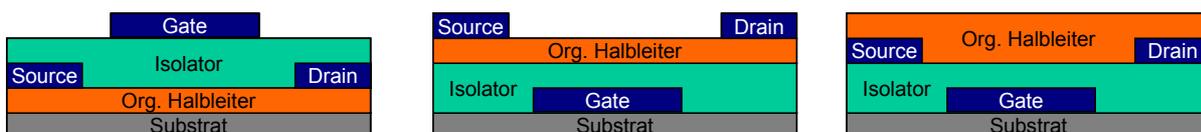


Abb. 6.24 Einteilung in Top-Gate (links) und Bottom-Gate (Mitte; rechts) Devices; zudem werden Bottom-Gate-Devices in Top-Contact (Mitte) und Bottom-Contact (rechts) unterteilt ^[15, 63]

Mehrere solcher Transistoren wurde hierbei bei Philips in Eindhoven hergestellt und vermessen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten und ein schnelles Screening von organischen Materialien zu gewährleisten wurden hier speziell vorgefertigte und bereits strukturierte Transistorplatinen verwendet. Die ‚Basis‘ einer solchen Platine ist ein Siliziumwafer. Die Gate-Elektrode erhält man dabei durch n-Dotierung des Siliziums. Der Isolator ist eine aufgewachsene SiO_x -Schicht. Durch Aufdampfen von Gold und photolithographische Strukturierung erhält man schließlich die entsprechenden Source- und Drain-Elektroden. Von den organischen Materialien wurden typischerweise 10mg/10ml-Lösungen in Chloroform oder Me-

thylenchlorid hergestellt. Die organischen Schichten wurden schließlich durch Spincoating oder Dipcoating der Lösungen auf das Substrat aufgebracht.

Die Kontaktierung der Source- und Drain-Elektrode erfolgte mittels einer Nadel durch die organische Schicht. Aufgrund des typischen Abstandes (=Länge: L) von Source zu Drain eines org. Transistors von wenigen μm wurde die Kontaktierung unter einem Mikroskop durchgeführt. Alle hier dargestellten Messungen wurden an Luft durchgeführt (s. Abb. 6.27 bis Abb. 6.35).

Bei der Bestimmung einer Devicecharakteristik von organischen Transistoren bedarf es der Kenntnis der räumlichen Dimensionen. Die wesentlichen Parameter sind in Abb. 6.25 dargestellt.

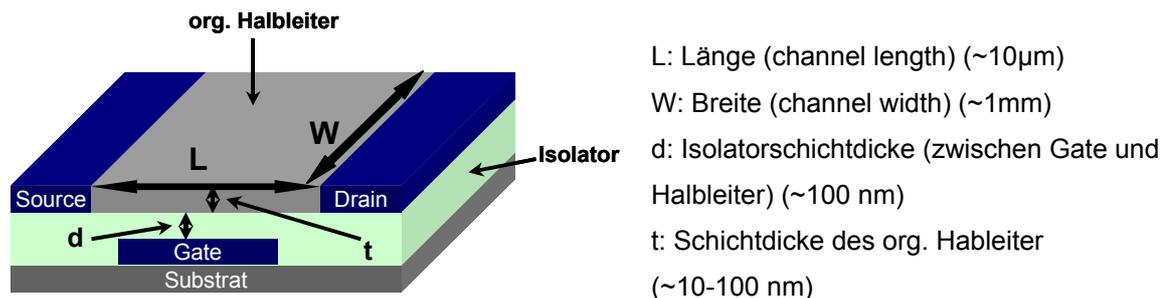


Abb. 6.25 Zur Bezeichnung der Größenverhältnisse und typische Ausmaße in OFETs (nach [229])

Ein Aspekt ist das Verhältnis von Länge L zu Breite W . Um reelle und reproduzierbare Werte für die Beweglichkeit zu erhalten, muss die Breite die Länge um mindestens einen Faktor 4 überschreiten [15, 63]. Die Beweglichkeiten werden ansonsten überschätzt. Typischen Längen sind $2\text{-}20\ \mu\text{m}$ und die dazugehörigen Breiten zwischen $3\text{-}20\ \text{mm}$ [229]. Daneben sollte die Länge die Dicke der Isolatorschicht ($L \gg d$) bei weitem übertreffen (Shockley-Näherung) [228]. Typische Isolatorschichtdicken sind $\sim 200\ \text{nm}$. Die Schichtdicken der org. Schicht betragen für Spincoatprozesse typischerweise zwischen $10\text{-}100\ \text{nm}$ [229].

6.2.2 Das physikalische Grundprinzip am Beispiel einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode

Um das physikalische Prinzip zu erläutern, wie es in einem Transistor zur Ausbildung des Leitungschanals kommt, sind hier die Verhältnisse am Beispiel einer Metall-Isolator-Halbleiter-Diode (MIS-Diode) dargestellt. Eine MIS-Diode (s. Abb. 6.26) unterscheidet sich von einem MISFET (s. Abb. 6.24 Mitte) dadurch, dass diese anstelle der Source- und Drain-Elektroden nur eine Top-Elektrode besitzt.

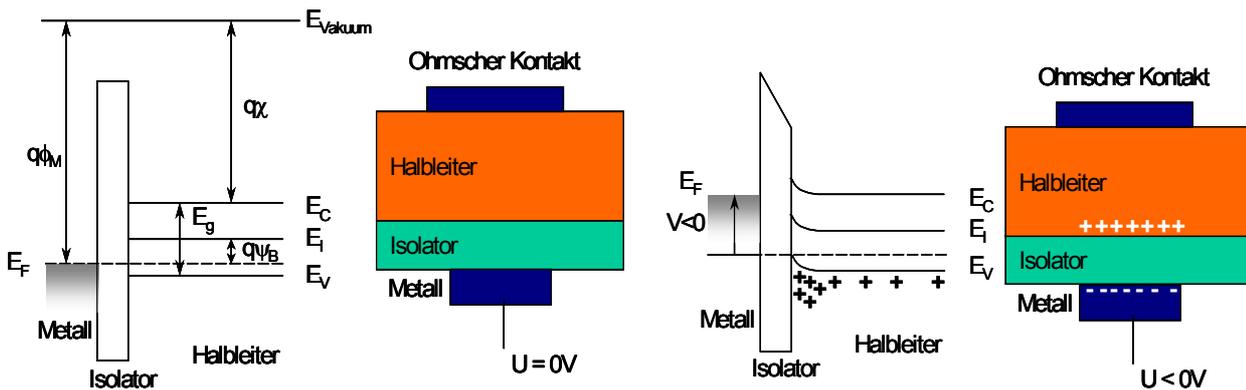


Abb. 6.26 Banddiagramme einer idealen MIS-Diode bei $0V$ und $<0V$; E_F : Fermienergie des Metalls mit Austrittsarbeit ϕ_M ; E_V : Valenzband; E_C : Leitungsband; E_i : intrinsisches Fermienergie; E_g : Bandlücke; q : absolute Elektronenladung; χ : Elektronenaffinität; ψ_B : Differenz aus $E_i - E_F$ (s. auch [228])

Im linken Fall (Abb. 6.26) ist eine ideale MIS-Diode im Gleichgewicht ($0V$) dargestellt. Dies gilt für den Fall das

$$\phi_M - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \psi_B \right) = 0 \quad (\text{Flatband-Bedingung})^{[228]} \quad \text{Gl. 6.3}$$

ist (bzgl. der Symbole: s. Abb. 6.26). Sie zeigt die wesentlichen elektronischen Niveaus, die bei einem solchen Device zum Tragen kommen. Da diese Verhältnisse im Realfall nicht immer an der Grenzfläche Halbleiter-Isolator gegeben sind, muss zusätzlich ein entsprechendes Potential angelegt werden, um diese Bedingung zu erfüllen. Dieses ist allerdings üblicherweise klein und wird bei den typischen angelegten Transistorspannungen (einige $10V$) als vernachlässigbar angesehen [229].

In der rechten Grafik ist dann ein mögliches Szenario bei Anlegen einer Spannung an einer idealen MIS-Diode dargestellt. Dabei erhält man üblicherweise beim Anlegen einer negativen Spannung ein Aufwärtsbiegen der entsprechenden Bänder des Halbleiters (s. auch Abb. 6.4). Dies geschieht umso stärker je größer die angelegte Spannung ist. Wesentlich dabei ist, dass das Valenzband des Halbleiters sich dem Fermienergie annähert. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation (Anreicherung) von Löchern an der Grenzfläche Halbleiter-Isolator. Das Prinzip ist analog mit der Ausbildung eines homogenen Leitungskanals in einem organischen Transistor (s. Abb. 1.22a). Im Allgemeinen soll die Summe der Ladungen an der Oberfläche der Metallelektrode im Betrag denen der Löcher in der Akkumulationsschicht entsprechen. Zu erwähnen gilt, dass aufgrund von Oberflächenpotentialen des Halbleiters der Grenzfläche Isolator-Halbleiter eine besondere Rolle zukommen muss. Diese positiven Ladungen in der Anreicherungsschicht können dabei auf ein Doping (Ionen) oder dem ‚Feldefekt‘ zurückgeführt werden [229]. Das Erreichen dieses Mehrbetrages an Löcher in der Akkumulationsschicht muss allerdings über eine weitere Elektrode eingeleitet werden. Diese Elektrode sollte dabei einen Ohmschen Kontakt (s. Abb. 6.4b) mit der Halbleiterschicht bilden, um die Löcher in die Schicht zu injizieren, die sich dann an der Grenzfläche ansammeln. Im Falle der MISFETs erhält man im Prinzip dieselbe Situation, falls $V_G < 0$ und $V_D = 0$ ist (s. Abb. 1.22a). Die Löcher in der Akkumulationsschicht müssen hier über die Source und/oder Drain eingebracht werden. Legt man schließlich an der Drain-Elektrode ebenfalls eine negative Spannung, beginnen diese Löcher aufgrund des elektrischen Feldes, injiziert von der Source entlang des Leitungskanals zur Drain-Elektrode zu wandern (s. Abb. 1.22b). Es fließt ein messbarer Strom. Dies gilt allerdings dann, wenn diese Ladungsträger eine ge-

wisse freie Beweglichkeit besitzen und nicht durch ionische Wechselwirkung (Doping) oder Trapping (Fallenzustände) festgehalten werden ^[229].

Für die weiteren Betriebsarten, die allgemein für Transistoren möglich sind, wie den Depletion- und Inversions-Modus s. Lit. ^[228].

6.2.3 Lineare und gewinkelte Moleküle in organischen Feldeffekttransistoren

In einem typischen Transistor ist die Source-Elektrode immer geerdet. Die Gate- bzw. Drain-Elektroden werden mit unterschiedlichen Spannungen versorgt (s. Abb. 4.2).

Zur Bestimmung der Devicecharakteristik gibt es zwei Möglichkeiten:

- Bestimmung des Stromflusses an der Drain-Elektrode bei konstanter Gate-Spannung und zeitlich verändernder Drain-Spannung (*Outputcharakteristik*)
- Bestimmung des Stromflusses an der Drain-Elektrode bei konstanter Drain-Spannung und zeitlich verändernder Gate-Spannung (*Transfercharakteristik*)

Prinzipiell kann aus beiden Charakteristiken die Beweglichkeit μ bestimmt werden ^[15, 63].

Insbesondere bei ungeordneten (amorphen) Systemen ist es häufig der Fall, dass die Beweglichkeit eine Gate-Spannungs-Abhängigkeit ($\mu(V_g)$) aufweist ^[229]. In den folgenden Abbildungen sind ausschließlich Transfercharakteristiken dargestellt.

In Abb. 6.27 sind dabei diese für verschiedene lineare 2,7-verknüpfte Trimere die Gate-Spannung gegen den Drain-Strom bei einer konstanten Drain-Spannung von $-20V$ aufgetragen.

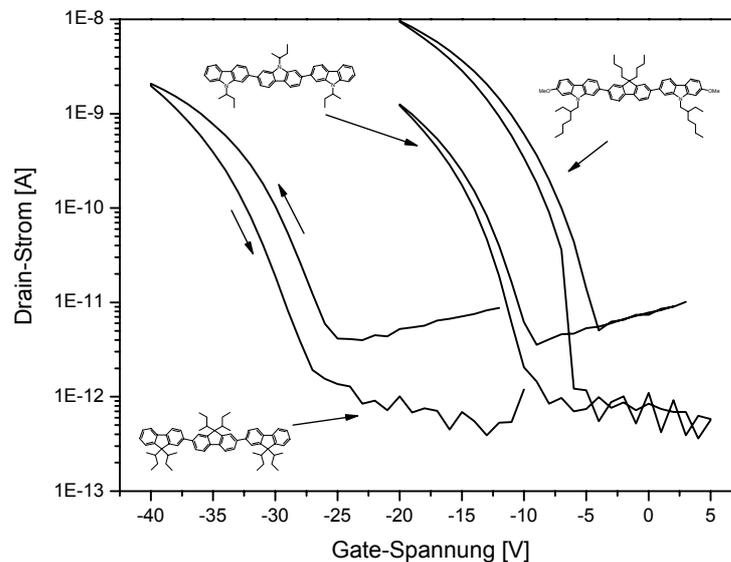


Abb. 6.27 Transfercharakteristik von linearen 2,7-verknüpften Verbindungen (Terfluoren, Tercarbazol, Biscarbazolyfluoren) bei $-20V$ Drain-Spannung am frisch präparierten Film; Vorwärts- und Rückwärts-Sweep

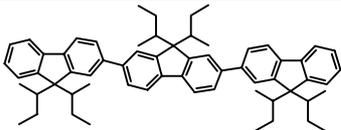
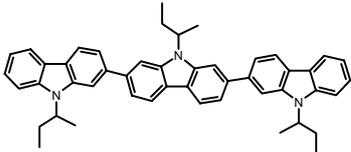
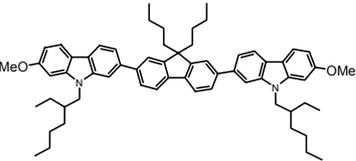
Der Messzyklus erfolgte hierbei für das Tercarbazol und dem Biscarbazolyfluoren von $+5V$ nach $-20V$ und zurück und für das Terfluoren von $-10V$ bis $-40V$ und zurück (die Messrichtung ist im Falle des Terfluorens eingezeichnet). Der messbare Strom an der Drain-Elektrode setzt beim Fluorentriemer allerdings erst ab $-25V$. Im Falle des Tercarbazol ist dies bei $-9V$ und des gemischten Trimers bei $-4V$ der Fall. Alle Verbindungen zeigen dabei eine mehr

oder minder ausgeprägte Hysterese. Auf dieses Phänomen wird im Kap. 6.2.4 noch ausführlich eingegangen.

Eine Interpretation der Beobachtungen mag nun wie folgt gegeben werden. In Kap. 4.10 wurden die cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufenpotentiale solcher Verbindungen diskutiert. Wie man aus den ersten Halbstufenpotentialen des Tercarbazols und des Bis(methoxycarbazolyl)-fluorens vermuten mag (s. Abb. 4.38 und Abb. 4.39) liegen deren HOMO-Niveaus deutlich höher als das des Terfluorens. Dabei mag man annehmen, dass es für das Terfluoren einer höheren Gate-Spannung bedarf, bis ein Leitungskanal ausgebildet wird. Im Idealfall sollte der organische Halbleiter für die Majoritätsladungsträger (Löcher) ohmsche Kontakte mit den Elektroden (Source und Drain) bilden ^[229]. Bei den typischen Elektrodenmaterial Gold (Austrittsarbeit: -5,3 eV) sollten die HOMO-Niveaus der p-type Halbleiter bei ~-5,4 eV oder höher liegen. Demnach ergibt sich hier für das Terfluoren eine signifikante Energiebarriere für die Injektion von Ladungsträgern von der Source-Elektrode in die halbleitende Schicht, die anschließend zur Grenzfläche Halbleiter/Isolator wandern. Bei den Transfercharakteristiken bei Drain-Spannung von -2V, sowie bei -20V (s. Abb. 6.27) werden vergleichbar hohe Gate-Spannungen für das Einsetzen eines Stromflusses benötigt. Daneben sind auch die Filmbildungseigenschaften der Verbindungen von Bedeutung. Der Ladungstransport zwischen der Source- und Drain-Elektrode wird dabei an solchen Bruchstellen verlangsamt oder verhindert. Die Verhältnisse in einem realen organischen MISFETs sind u. U. komplexer als in der idealen MIS-Diode illustriert ist. Des Weiteren mögen auch Oberflächeneffekte und das Auffüllen von Fallenzuständen auch aufgrund einer mehr oder minder breiteren DOS (density of states) eine Rolle spielen ^[448-450].

Die wesentlichen Transistorkennndaten der linearen Verbindungen sind dabei in Tab. 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4 Transistorkennndaten von linearen 2,7-verknüpften Trimeren

	Onset [V] ¹⁾	μ_{FET} [cm ² /Vs]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ²⁾
	-27	1×10^{-5}	-
	-9	2×10^{-5}	$\sim 10^3$
	-5	6×10^{-5}	$\sim 10^4$

1) Bei $V_D = -20V$

2) $V_G(\text{off}) = 0V$ und $V_G(\text{on}) = -20V$ bei $V_D = -20V$

Die entsprechenden maximalen Beweglichkeiten μ_{FET} können dabei aus den Strom-Spannungskurven ermittelt werden. Die Beweglichkeiten steigen dabei in Richtung Terfluoren > Tercarbazol > Bismethoxy-fluorenylcarbazol. Bzgl. der Beweglichkeit mag es verständlich sein, dass das apolare Fluoren einen schlechteren Lochtransport aufweist als die stickstoffhaltigen Trimeren. Da allerdings die Beweglichkeit i.a. gatespannungsabhängig ist ^[229],

mag das Terfluoren nicht direkt mit den beiden anderen vergleichbar sein, da diese bei einer signifikant höheren Gate-Spannung bestimmt wurde.

Die entsprechenden On/Off-Verhältnisse, wie in Tab. 6.4 aufgeführt, können hier direkt aus den Transfercharakteristiken ermittelt werden. Dabei definiert sich der On-Zustand zu den Stromfluss bei $V_G < 0V$ (bei $V_D = \text{konst.}$). Der Off-Zustand entspricht den Strom bei $V_G = 0V$ (bei $V_D = \text{konst.}$). Im Falle des Terfluorens kann dabei kein Off-Zustand bestimmt werden (s. Abb. 6.27). Im Falle des Tercarbazols bestimmt sich dies zu 10^3 und im gemischten Trimer zu 10^4 bei derselben Gate(on)-Spannung ($V_G: -20V$). Die On/Off-Verhältnisse werden bei unterschiedlichen Gate(on)-Spannungen, aber auch Gate(off)-Spannungen ^[243] stark variieren. Die On/Off-Verhältnisse sind daher eher schwierig mit den Literaturangaben zu vergleichen ^[15, 63].

Zum Zusammenhang zwischen der Reinheit von Verbindungen und dem On/Off-Verhältnis:

Ein hohes On/Off-Verhältnis ist ein wesentlicher Parameter. Zwischen dem On/Off-Verhältnis, der Beweglichkeit und der Leitfähigkeit gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \left(\frac{\mu}{\sigma}\right) \frac{C_i^2}{qN_A t^2} V_D^2 \quad \text{Gl.6.4}$$

mit σ : Leitfähigkeit, C_i : Kapazität/Fläche des Isolators, t : Halbleiterschichtdicke, N_A : induzierte Ladungsdichte (s. Lit. ^[228, 229])

Ein wesentlicher Aspekt der Gleichung ist das Verhältnis μ/σ . Dieses verhält sich nicht direkt proportional zueinander ^[229]. Je größer die Leitfähigkeit σ eines organischen Materials ist (aufgrund von Verunreinigung bzw. Dotierung) ^[60, 229], desto geringer wird das Verhältnis μ/σ und das On/Off-Verhältnis.

In einer ersten Näherung werden hier die Transfercharakteristiken herangezogen werden. Diese zeigen, dass der Drainstrom bei $V_G = 0V$ für praktisch alle Verbindungen sehr ähnlich ist (s. auch unten). Bei keiner Gate-Spannung ($V_G=0V$) erhält man Drainströme von wenigen Picoampere (± 1 Größenordnung) (s. Abb. 6.27). Demnach besitzen die Verbindungen eine geringe Leitfähigkeit und daher eine ‚vergleichbare‘ hohe Reinheit bzw. einen geringen Dopinglevel.

Es bleibt festzuhalten:

In linearen 2,7-verknüpften Trimeren sinkt die Onset-Spannung und steigt die Beweglichkeit in der Reihe Terfluoren > Tercarbazol > Bismethoxyfluorenylcarbazon.

Dies mag auf eine Diskrepanz zwischen den HOMO-Niveaus der Verbindungen und der Austrittsarbeit der Source- bzw. Drain-Elektroden zurückzuführen sein. Ebenso mögen die Filmbildungseigenschaften eine Rolle spielen. Beides führt zu energetischen Barrieren bzw. fehlenden ohmschen Kontakten, die eine Injektion von Ladungsträgern oder deren Transport erschweren.

Die Reinheit der Verbindungen ist vergleichbar und die Beweglichkeitsunterschiede nicht auf verschiedene Dopinglevels zurückzuführen. Solche linearen 2,7-verknüpften Trimere sind zunächst als mehr oder minder elektronenreiche para-Phenylene aufzufassen. Nachfolgend werden solche linearen Verbindungen mit den mehr oder minder gewinkelten und unterschiedlich konjugierten Trimeren verglichen. Die Transfercharakteristiken bei Drain-Spannungen von $-2V$ und $-20V$ sind in Abb. 6.28 und Abb. 6.29 dargestellt. Die wesentlichen Transistordaten sind in Tab. 6.5 dargestellt.

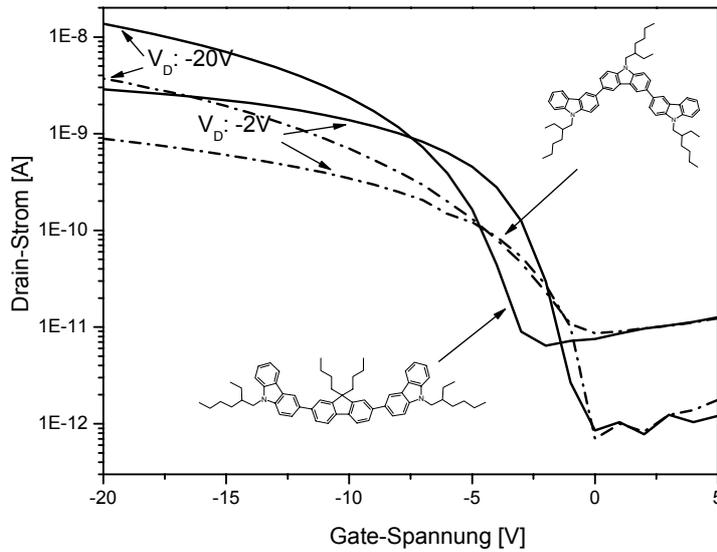


Abb. 6.28 Transfercharakteristik von gewinkelten Verbindungen: 3,6-verknüpftes Tercarbazol (gestrichelte Linien) und 2,7-Bis(Carbazol-3-yl)fluoren (kompakte Linien) bei $-2V$ und $-20V$ Drain-Spannung am frisch präparierten Film; Vorwärts-Sweep

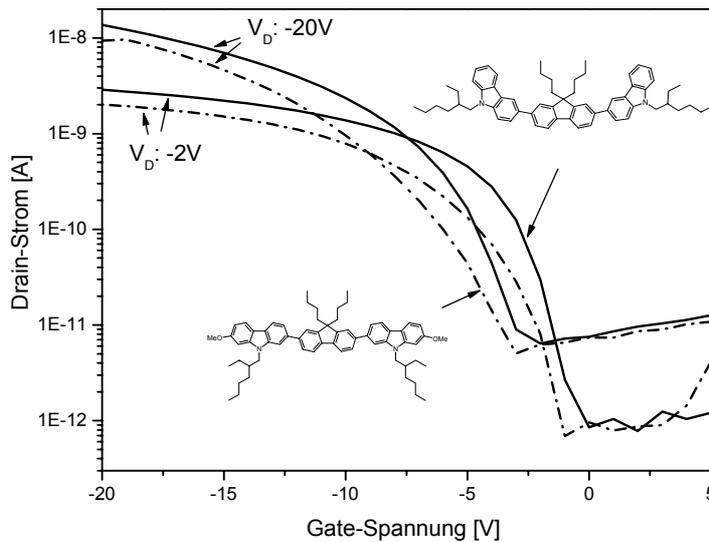
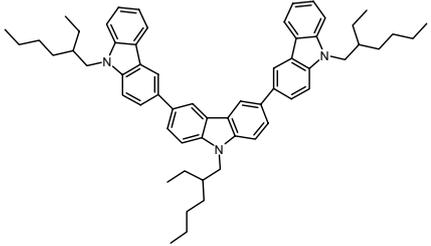
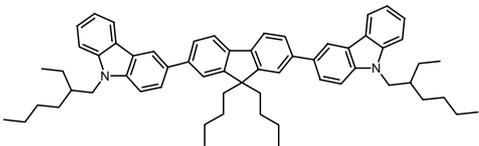
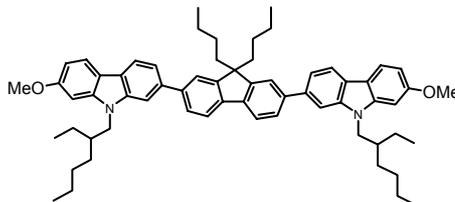


Abb. 6.29 Transfercharakteristik von gewinkelten und linearen Verbindungen: 2,7-Bis(Carbazol-3-yl)fluoren und 2,7-Bis(Carbazol-2-yl)fluoren bei $-2V$ und $-20V$ Drain-Spannung am frisch präparierten Film; Vorwärts-Sweep

Die Onset-Spannungen der Verbindungen liegen bei einer Drain-Spannung V_D von $-2V$ nahe bei einer Gate-Spannung V_G von $0V$. Bei steigender Drain-Spannung ($-20V$) verschieben sich diese nur leicht zu negativen Gate-Spannungen mit zunehmender Linearität der Moleküle. Dies mag zumindest als Indiz für eine akzeptable Filmbildung gelten. Ebenso sind die HOMO-Niveaus besser an die Goldelektroden angepasst. Auch ist der Drainstrom bei $V_G=0V$ und $V_D=-2V$ bei allen Verbindungen im geringen Picoamperebereich. Ionische Einflüsse (Doping) sind wohl bei allen Verbindungen sehr ähnlich und vernachlässigbar. Das 3,6-verknüpfte Tercarbazol zeigt allerdings eine schlechtere Beweglichkeit als die gemischt verknüpften Verbindungen. Im Vergleich mit dem 2,7-verknüpften Tercarbazol sogar ein

schlechteres On/Off-Verhältnis. Es gilt zu erwähnen, dass ein 3,6-verknüpftes Polycarbazol ähnlich zum dem Verhalten des 3,6-Tercarbazols ist. Die Beweglichkeit ist bei dem Polymer gerade um einen Faktor 2 größer. Aufgrund der wesentlichen besseren Filmbildung von Polymeren sind also solche Transistorkennlinien offensichtlich charakteristisch für 3,6-verknüpfte Carbazole.

Tab. 6.5 Transistorkennndaten unterschiedlich verknüpfter Trimere

	Onset [V] ¹⁾	μ_{FET} [cm ² /Vs]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ²⁾
	0	2×10^{-5}	400
	0	$6,7 \times 10^{-5}$	$\sim 10^4$
	-1	6×10^{-5}	$\sim 10^4$

1) Bei $V_D = -2V$

2) $V_G(\text{off}) = 0V$ und $V_G(\text{on}) = -20V$ bei $V_D = -20V$

Die Anzahl der Alkylkohlenstoffe der hier diskutierten drei Verbindungen ist vergleichbar. Diese haben zwar keinen Einfluss auf die elektronischen Niveaus, mögen aber als mehr oder minder isolierender Ballast wirken. Ein solcher Ballast kann u. U. den Ladungstransport signifikant vermindern [74, 361]. Unter der allgemein anerkannten Annahme, dass es sich hier um Hoppingprozesse handelt, mag dann das 3,6-verknüpfte-Tercarbazol eine etwas breitere DOS besitzen. Diese wäre auf eine etwas größere Unordnung zurückzuführen, welches mit der Molekülstruktur vereinbar wäre.

Im Gegensatz dazu allerdings mag das flüssigkristalline Bis(methoxycarbazol-2-yl)fluoren zwar eine Multi-Domänenstruktur besitzen, ein signifikanter Beitrag zum Ladungstransport aufgrund einer höheren morphologischen Ordnung ist allerdings nicht direkt beobachtbar.

Dies ist allerdings auch nicht weiter verwunderlich, muss man hier doch annehmen, dass die Mesogene planar auf der Oberfläche zum Liegen kommen. Der Vergleich mit ebenfalls planar angeordneten regio-regularen Polyhexylthiophen (P3HT) mit mikrokristalliner Struktur zeigt, dass sich die Beweglichkeit hier in den nichtoptimierten Device nicht einmal um eine Größenordnung unterscheidet (s. Abb. 4.4) [71, 74, 361]. Wie ebenfalls in Kap. 4.1.2 im Falle des nematischen Fluorenbithiophencopolymers (F8T2) dargestellt ist die Beweglichkeit in einer planaren, flüssigkristallinen Multidomänenstruktur nicht wesentlich günstiger als die ungünstige quer zu Source und Drain orientierte planare Monodomäne [240]. Eine Erhöhung

der Ladungsträgerbeweglichkeit in einem nematischen System bedarf einer gezielten Ausrichtung der Mesogene.

Abschließend gilt es festzustellen, dass das Einsetzen einer Transistoraktivität in trimeren Verbindungen mit zunehmender Anpassung der HOMO-Niveaus an das Elektrodenmaterial und günstigerer Filmbildungseigenschaften steigt. Homogene Filmbildung kann hier praktisch nur mit entsprechenden Alkylkettenlängen gesteuert werden.

Das dann solche Alkylketten auch als Ballast wirken können, mag dann eher in der Beweglichkeit von stärker gewinkelten Verbindungen auftreten. Zunehmende Linearität erweist sich dann, möglicherweise aufgrund einer allgemein günstigeren π - π -Überlappung, bei vergleichbaren HOMO-Niveaus als günstiger. Ein flüssigkristalliner Charakter hat allerdings in solchen planaren Multidomänenstrukturen eher geringe Auswirkung.

Ein wesentlicher Punkt ist ebenfalls, dass alle Charakteristiken in gewisser Hinsicht sehr ähnlich sind. Die typische elektrochemische Instabilität von 2-verknüpften Carbazolen, wie in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen festgestellt (s. Kap. 4.10), würde aufgrund von Reaktion in den entsprechenden 3-Positionen eine deutliche Veränderung des Material und insbesondere der Konjugation bedeuten. Daraus sind schließlich vermehrt Fallenzustände zu erwarten, die die Ladungsträgerbeweglichkeit negativ beeinflussen können. Signifikante Änderungen in der Transistoraktivität sind allerdings nicht direkt auszumachen.

6.2.4 Sternförmige Moleküle in organischen Feldeffekttransistoren

Neben den linearen Verbindungen wurden im Zuge des Transistorscreenings bei Philips auch sternförmige Moleküle untersucht.

Diese sternförmigen Verbindungen sind aufgrund ihrer topologischen Struktur makroskopisch amorph. Die Verdrillung in einem steifen aromatischen globulärerem Gerüst führt dabei – neben den der Glasbildung - zu einer besseren Löslichkeit und Filmbildung, wie es in einem irgendwie gearteten linearen Analogon der Fall wäre. Hier ist dies letztlich der Grund, dass i.a. homogenere Filme trotz eines geringeren Verhältnisses von Alkylkohlenstoffen/Arylkohlenstoffen hergestellt werden können. Der Alkylballast wird daher verringert. Derartige amorphe Systeme als aktives Material in organischen Transistoren sind deshalb von Interesse, da sie die kostengünstigste Fabrikation eines organischen Transistors ermöglichen würden. Für einen effektiven Lochtransport kommen v.a. Verbindungen mit elektronenreichen Strukturen in Frage. Daher wurden sternförmige Verbindungen mit Thiophenstrukturen oder aromatischen Aminen getestet.

Die Transfercharakteristiken solcher sternförmiger Verbindungen sind in den Abb. 6.30 bis Abb. 6.35 dargestellt. Die erhaltenen Transistorkennndaten sind in Tab. 6.6 aufgelistet.

Dabei ist die Transfercharakteristik von 1,3,5-Tris[(9,9-dibutylfluoren-2-yl)5-thien-2-yl]benzol (TFTB-Bu) in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Die Onset-Spannung liegt dabei zwischen dem eines Terfluorens und Tercarbazols. Dies entspricht in etwa den Verhältnissen der energetischen Niveaus, wobei das TFTB-Bu mit -5.6 eV ca. 0.3 eV unterhalb der Austrittsarbeit des Goldes zum Liegen kommt. Auffällig hier ist allerdings die ausgeprägte Hysterese. Dieses Phänomen wird noch später erläutert.

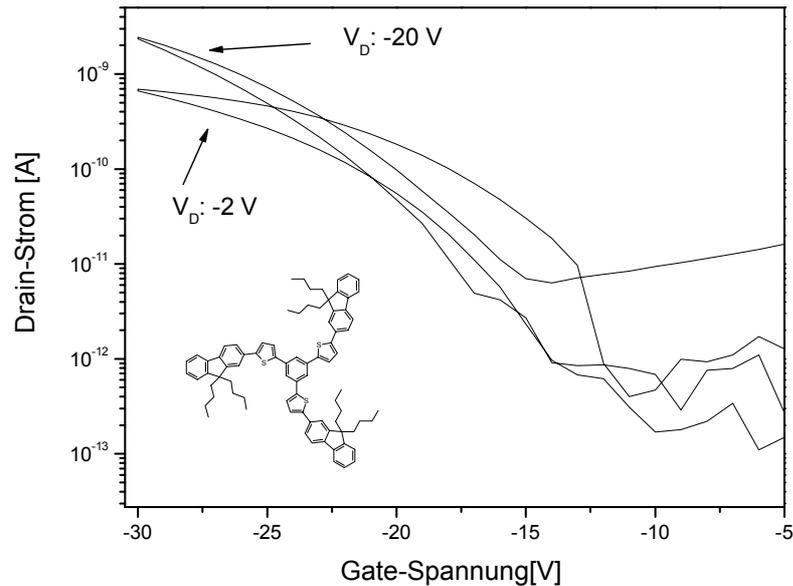


Abb. 6.30 Transfercharakteristik von TFTB-Bu bei -2V und -20V -Drain-Spannung am frisch präparierten Film; Vorwärts- und Rückwärts-Sweep

In Abb. 6.31 sind die Transfercharakteristiken von 4,4',4''Tris(9-(2-ethylhexyl)carbazol-3-yl)triphenylamin (TC(3)PA-EtHex) sowohl von einem frisch präparierten Film als auch von einem im Vakuum getemperten Film mit jeweils den entsprechenden Vorwärts- und Rückwärtssweeps bei einer Drain-Spannung von -2V und -20V dargestellt. Dabei sind hier in der rechten Abbildung die zu den Gate-Spannungen entsprechenden extrahierten Beweglichkeiten aufgeführt.

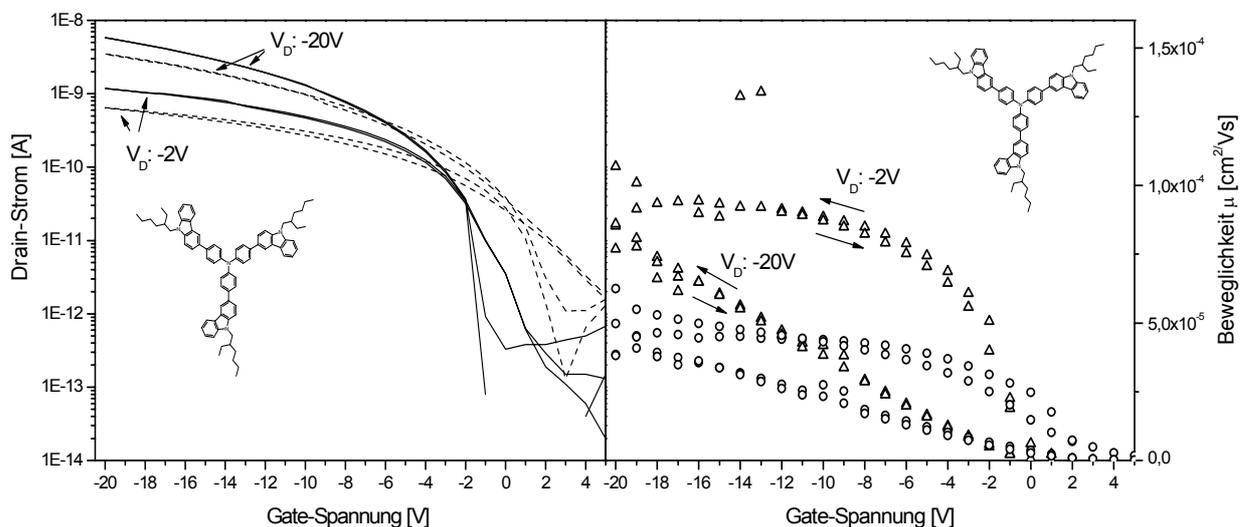


Abb. 6.31 Links: Transfercharakteristik von TC(3)PA-EtHex bei -2V und -20V Drain-Spannung am frischen Film (gestrichelt dargestellt) und nach Tempern des Substrats im Vakuum (kompakte Linie); jeweils Vorwärts- und Rückwärts-Sweep; rechts: Verlauf der entsprechenden Beweglichkeiten (o: nach Beschichtung; Δ : nach Tempern)

Man erkennt, dass man Onset-Spannungen bei ca. 0V erhält. Die Hysteresen in den Vorwärts- und Rückwärtssweeps sind selbst beim frisch präparierten Film gering und im getemperten Film praktisch nicht mehr vorhanden. Dasselbe gilt ebenso für die Beweglichkeiten.

Dabei erkennt man auch (im rechten Spektrum), dass sich nach dem Tempern die Beweglichkeit um einen Faktor zwei auf $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erhöht hat.

Wie bei dem TC(3)PA ergibt sich ein ähnliches Bild bei einem Transistor mit 4,4',4''-Tris(9,9-dibutylfluoren-2-yl)triphenylamin (TFPA-Bu) als aktives Material (s. Abb. 6.32 und Abb. 6.33).

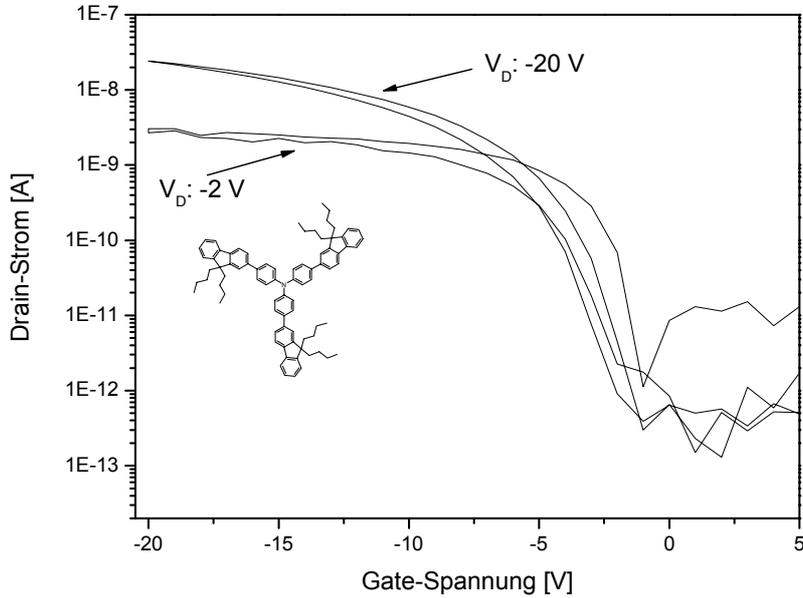


Abb. 6.32 Transfercharakteristiken bei -2 V und -20 V Drain-Spannung von TFPA-Bu am frisch präparierten Film; jeweils Vorwärts- und Rückwärts-Sweep; die Aufreinigung erfolgte mittels ‚Umkristallisation‘

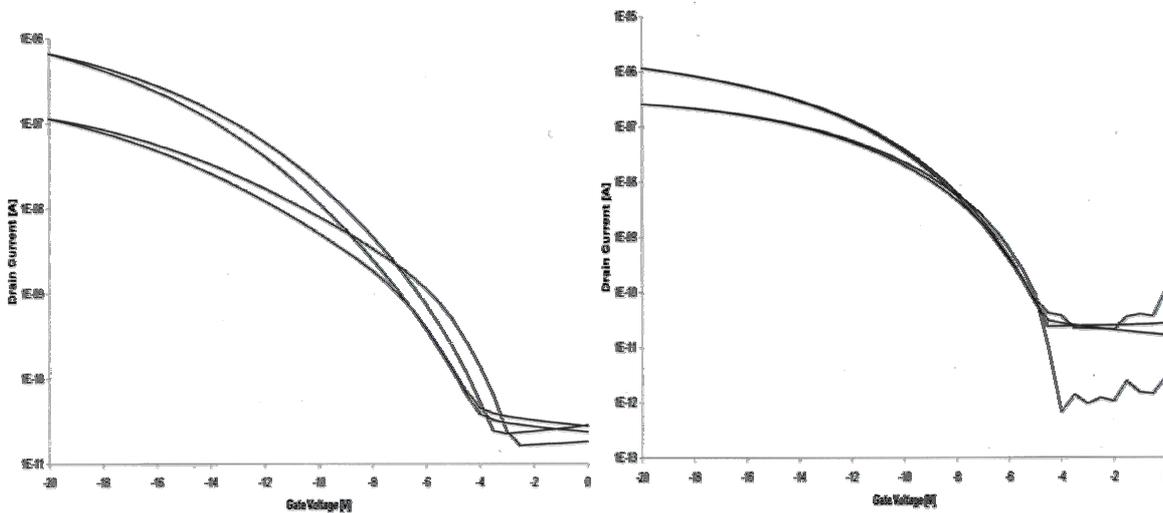


Abb. 6.33 Transfercharakteristiken bei -2 V und -20 V Drain-Spannung von TFPA-Bu am frisch präparierten Film (links) und im Vakuum getemperter Film (rechts); jeweils Vorwärts- und Rückwärts-Sweep; die Aufreinigung erfolgte via Sublimation

Dabei sind in den Abbildungen die Transfercharakteristiken von unterschiedlichen Chargen des Triphenylaminderivates, welche zudem mit verschiedenen Methoden aufgereinigt wurden, dargestellt. In der Abb. 6.32 erfolgte die Aufreinigung durch ‚Umkristallisation‘ und in der linken Darstellung in Abb. 6.33 durch Sublimation. Beide Chargen führen reproduzierbar zu

denselben Beweglichkeiten. Die Beweglichkeiten wurden zu $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt. Das On/Off-Verhältnis ergibt sich dabei selbst am nichtgetemperten Film zu 6×10^4 . Die Onset-Spannung liegt bei -1 V für das umkristallisierte TFPA (s. Abb. 6.32) und bei $\sim -(3-4) \text{ V}$ für das sublimierte TFPA-Bu (s. Abb. 6.33) Die Vorwärts- und Rückwärtssweeps zeigen geringe Hysteresen. Diese können durch Tempern im Vakuum weiter minimiert werden (Abb. 6.33 rechts). Weitaus bedeutender ergaben erneute Bestimmung der Strom-Spannungskennlinien nach vierwöchiger Lagerung an Luft identische Kurven. Solche Transistoren auf der Basis von sternförmigen Triphenylaminen sind offensichtlich ausgesprochen lagerstabil.

In Abb. 6.34 sind schließlich die Transfercharakteristiken von 4,4',4''Tris(9-(2-ethylhexyl)carbazol-2-yl)triphenylamin (TC(2)PA-EtHex) von einem im Vakuum getemperten Film mit jeweils den entsprechenden Vorwärts- und Rückwärtssweeps bei einer Drain-Spannung von -2 V und -20 V dargestellt. In Analogie zu allen Triphenylaminderivaten ist auch hier die Hysterese gering. Die Beweglichkeit μ_{FET} wurde zu $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt.

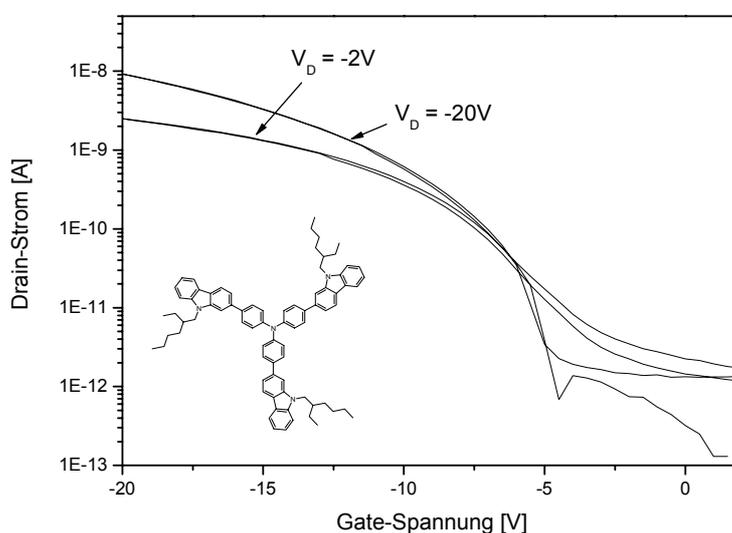


Abb. 6.34 Transfercharakteristiken bei -2 V und -20 V Drain-Spannung von TC(2)PA-EtHex nach Tempern im Vakuum; jeweils Vorwärts- und Rückwärts-Sweep

Tab. 6.6 Transistorkennndaten verschiedener sternförmiger Verbindungen

	Onset [V] ¹⁾	μ_{FET} [cm^2/Vs]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}^2)$
TFTB-Bu	-11	2×10^{-5}	-
TC(3)PA-EtHex	0 ³⁾	1×10^{-4} ³⁾	$\sim 10^5$ ³⁾
TC(2)PA-EtHex	-5 ³⁾	6×10^{-4} ³⁾	$\sim 10^4$ ³⁾
TFPA-Bu	-1	1×10^{-4}	$\sim 10^5$ ³⁾

1) Bei $V_D = -2 \text{ V}$

2) $V_G(\text{off}) = 0 \text{ V}$ und $V_G(\text{on}) = -20 \text{ V}$ bei $V_D = -20 \text{ V}$

3) nach Tempern im Vakuum

Stabilität und Hysterese ^[229].

Die Hysterese ist ein Phänomen, welches bei nahezu allen Transistoren auftritt. Sie zeigt sich daran, dass nach einem Vorwärts-Sweep der Gate-Spannung, der Rückwärts-Sweep immer unterhalb der ursprünglichen Messkurve zum liegen kommt. Der Stromfluss wird da-

bei deutlich reduziert. Bei vielen Materialien ist diese sowohl an Luft als auch im Vakuum beobachtbar. Bei Bestimmungen im Vakuum ist diese allerdings deutlich verringert. Demnach wird diese Hysterese z. T. auf ein Doping mit dem Luftsauerstoff, welcher als Redoxreagenz fungiert, zurückgeführt. Der Vorgang im Falle des PTV (Polythiophenvinyl) kann reversibel sein ^[229]. Ebenso kann der Sauerstoff durch Tempern aus dem P3HT (Polyhexylthiophen) entfernt werden, wobei dies allerdings zu einer ungünstigeren Orientierung führen kann ^[365]. In einem solchen Fall handelt es sich nicht um einen Degradationsprozess des halbleitenden Materials während des Betriebes. Es gilt allerdings zu erwähnen, dass bei schwefelhaltigen Verbindungen Degradation (bzw. Reaktion mit dem Elektrodenmaterial) während des Betriebes auch unter Vakuum beobachtet werden kann ^[243].

Alle hier dargestellten Messungen wurden an Luft durchgeführt (Abb. 6.27 bis Abb. 6.34). Diese zeigen, dass bei unterschiedlichen Materialien unterschiedlich ausgeprägte Hysteresen beobachtbar sind. Da die vorgefertigten Transistorsubstrate dieselben Bestandteile (wie z.B. die Isolatorschicht) aufweisen und unter vergleichbaren Bedingungen (Substratvorbehandlung) hergestellt wurden, ist dies wohl in erster Linie auf das aktive organische Material selbst zurückzuführen. Daneben kann man mit zunehmender Hysterese einen zunehmenden ‚threshold voltage shift‘ beobachten (nicht dargestellt). Die Form der Transfercharakteristik bleibt gleich.

Die Hysterese wird im Allgemeinen auf einen Relaxationsprozess zurückgeführt. Demnach werden die akkumulierten Ladungen ‚getrappt‘ oder ‚relaxieren langsamer‘, so dass der effektive Ladungstransport verlangsamt wird. Unter Stress bedarf es dann bei einer erneuten Messung einer höheren Spannung, um demselben Strom zu erhalten (Spannungsshift). Die Phänomene beruhen auf demselben Ursprung. Des Weiteren gilt zu bedenken, dass dies mit der Ladungsträgerdichte einhergeht. Demnach muss sich dies an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche abspielen. Bei einer längeren ‚Ruhephase‘ erhält man wieder die ursprüngliche Kennlinie (vollständige Relaxation) ^[229].

Es bleibt festzuhalten, dass bei den oben dargestellten Triphenylaminderivaten keine Degradation oder ein mögliches Sauerstoff-Doping beobachtet wird (Lagerstabilität an Luft). Eine Hysterese ist nahezu nicht beobachtbar. Die Performance der Transistoren ist auch nach längerer Lagerung an Luft nahezu identisch. Die intrinsische Beweglichkeit bleibt nahezu erhalten.

Eine vergleichbar geringe Hysterese wird auch in den Transistoren der Vecia-Company auf der Basis von Arylaminoligomeren gefunden ^[241] (s. Kap. 5). Demnach mag die gleich bleibende Performance und Lagerstabilität auf diese Substanzgruppe zurückzuführen sein. Im Allgemeinen sind Arylamine als gute Lochleiter bekannt. Verbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen werden mit Binderpolymeren in Laser- und Photokopiertrommeln unverkapselt eingesetzt.

6.2.5 Reaktivmesogene in organischen Feldeffekttransistoren

In Kap. 6.2.3 und Kap. 6.2.4 wurden die Transistoren durch einfache Coatingprozesse hergestellt. Dabei wurden zumeist amorphe Schichten der organischen Materialien erzeugt. Selbst bei flüssigkristallinen Verbindungen kann auf diese Weise i.d.R. nur eine Multidomänenstruktur erzeugt werden. Wie in Kap. 4.1 beschrieben kann eine Erhöhung der morphologischen Ordnung zu einer Erhöhung der Beweglichkeit führen. Des Weiteren gilt zu bedenken, dass ungeachtet zu welchem Zweck org. Transistoren eingesetzt werden, es immer

einer Strukturierung zu einem Ensemble vieler Transistoren bedarf. Eine Möglichkeit dabei ist die Strukturierung des aktiven Materials selbst. Das Prinzip der Orientierung und Photostrukturierung von Reaktivmesogenen ist in Abb. 4.8 dargestellt. Hier wurden im Zuge von Transistoruntersuchungen bei Merck einige Modellverbindungen und Reaktivmesogene, wie in Kap. 4.4 dargestellt, getestet. Insbesondere die Verhältnisse an der Grenzfläche vom Isolator zu Halbleiter sind für einen effektiven Ladungstransport von Bedeutung. Einen Einfluss auf die Ausrichtung von Molekülen oder eine Erhöhung der Ordnung an der Grenzfläche kann zu einer günstigeren π - π -Überlappung führen. Wie auch in Kap. 1.4 und Kap. 4.1.2 vorgestellt, kann die Oberfläche eine Rolle spielen. Hier wurde eine hydrophile Oberfläche durch sukzessive Behandlung des Substrates mit Wasser, Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad erhalten. Hydrophobe Oberflächen konnten durch Behandlung des Substrates mit Hexamethyldisilazan (HMDS) hergestellt werden. Hydrophobisierte Oberflächen tendieren zu einer bevorzugten Wechselwirkung mit Alkyl- anstelle von Arylgruppen, was unter Umständen zu einem Aufrichten der Moleküle auf der Substratoberfläche im Gegensatz zu einer planaren Anordnung führen kann. Die resultierende günstigere Überlappung π -Elektronen der Aromaten führt zu höheren Beweglichkeiten. Die Beweglichkeiten auf verschiedenen behandelten Oberflächen sind Tab. 6.7 dargestellt.

Tab. 6.7 Beweglichkeiten linear 2,7-verknüpfter Verbindungen auf verschiedenen behandelten Oberflächen

Verbindung	Hydrophob	Hydrophil
CFC[2,2-6,2]OC ₁	$4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	-
CFC[2-6,4,2-6]OC ₁	$3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	-
CFC[2,4,2]OC ₆ OAc	$1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs} \uparrow$	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OAc	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Auch wenn der Trend nicht direkt aus der Tabelle entnommen werden mag, konnte dabei von Merck an einer Reihe weiterer Verbindungen gezeigt werden, dass man i.a. höhere Beweglichkeiten von solchen Verbindungen auf hydrophoben Oberflächen erhält. Die Beweglichkeit des Reaktivmesogens CFC[2,4,2]OC₆OAc könnte dabei um eine Größenordnung gesteigert werden. Allerdings kann man hier auch entnehmen, dass eine zunehmende Größe von Alkylketten einen negativen Einfluss auf die Beweglichkeit nimmt. Allgemein zeigt sich, dass mit einer geringeren Anzahl an Alkylkohlenstoffe sich die Beweglichkeit erhöht. Dies gilt nicht nur für die Alkylketten in den jeweiligen 9-Positionen der Fluorene und Carbazole, sondern auch für den Ballast der aus den endständigen Spacergruppen resultiert. So erniedrigt sich die Beweglichkeit von CFC[2,2-6,2]OC₁ im Vergleich zum Reaktivmesogens CFC[2,2-6,2]OC₆OAc um über eine Größenordnung. Allerdings mag dies nicht nur auf die Länge eines Alkylballasts zurückzuführen sein. Die stark polaren Endgruppen, wie Acrylate, mögen sich hier auch negativ auf die Beweglichkeit auswirken.

Des Weiteren kann man durch Tempern der Substrate, wie bereits bei den sternförmigen Verbindungen dargestellt (s. Abb. 6.31), die Beweglichkeit erhöhen. Hier wurden die verschiedenen Verbindungen auf hydrophoben Oberflächen getempert. Die Beweglichkeiten sind in Tab. 6.8 dargestellt.

Tab. 6.8 Beweglichkeiten linear 2,7-verknüpfter Verbindungen nach Temperprozessen auf hydrophoben Oberflächen

Verbindung	Nach Beschichten	Nach Tempern
CFC[2,2-6,2]OC ₁	$4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ↓
CFC[2-6,4,2-6]OC ₁	$3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$9.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ↑
CFC[2,4,2]OC ₆ OAc	$1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ↑
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OAc	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	nicht bestimmbar

Im Allgemeinen können auch hier die Beweglichkeiten durch Temperprozesse gesteigert werden. Eine Ausnahme bildet das CFC[2,2-6,2]OC₁, dessen Beweglichkeit um 3 Größenordnungen sinkt.

Der Grund hierfür kann aus Abb. 6.35 entnommen werden. Dort sind die polarisationsmikroskopische Aufnahmen unter gekreuzten Polarisatoren eines getemperten CFC[2,2-6,2]OC₁-Filmes auf einem Transistorsubstrat dargestellt.

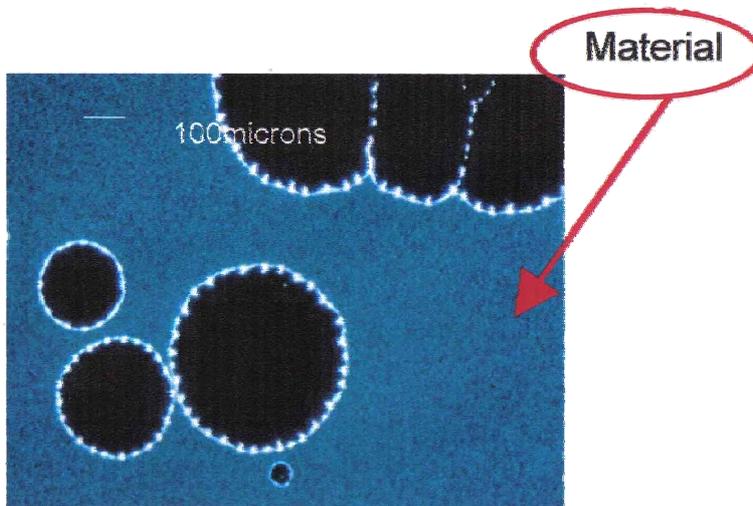


Abb. 6.35 Entnetzung (Dewetting) nach dem Tempern eines beschichteten Transistorsubstrates mit 2,7-Bis-[9-ethyl-7-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren (CFC[2,2-6,2]OC₁); mikroskopische Aufnahme zwischen gekreuzten Polarisatoren (Aufnahme von Merck NBC-UK Southampton)

Den Angaben von Merck zufolge wurde dabei eine glasartig eingefrorene nematische Mesophase bestätigt (s. Kap. 4.7). Daneben allerdings erkennt man deutlich eine Entnetzung (dewetting) der Verbindung vom Substrat. Eine solche Entnetzung mag dabei von der relativ niedrigen Viskosität nach Überschreiten des Glasübergangs solcher Verbindungen gefördert werden. An solchen entnetzten Stellen kann kein Ladungstransport stattfinden. Makroskopisch wird dann eine durchschnittliche Beweglichkeit von $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ beobachtet.

Aus dem oben gesagten wird dann für solche Verbindungen klar, dass es hier eines Kompromisses bedarf. Wie oben gezeigt, sollten bezüglich der Beweglichkeit die Alkylketten so kurz wie möglich sein, da sie hier als isolierender Ballast wirken können. Andererseits wurde in Kap. 4.6 gezeigt, dass das Erreichen eines Glasübergangs ohne zu kristallisieren mit der Länge der Alkylketten gesteuert werden kann. Dies ist eine hinreichende Bedingung zum Erhalt eines erstarrten Filmes. Das oben Dargestellte zeigt, dass daneben eine hinreichende

Filmstabilität während einer Temperaturerhöhung (Tempern) ebenso gewährleistet werden muss und diese wird mit zunehmender Alkylkettenlänge erreicht.

Im nächsten Schritt galt es zu zeigen, ob solche Reaktivmesogene tatsächlich photochemisch vernetzbar sind. Dazu wurde eine Lösung eines Reaktivmesogens mit 1-2 Gew.-% (bzgl. des Reaktivmesogens) eines Irgacure Photoinitiators hergestellt und ein homogener Film durch Spincoating auf einem Transistorsubstrat hergestellt. Der Film wurde unter Stickstoff mit UV-Licht (Bestrahlungsintensität: 60 mW; Bestrahlungswellenlänge: 250-400 nm) für fünf Sekunden bestrahlt. Der bestrahlte Film wurde anschließend mit Aceton gewaschen.

In Abb. 6.36 sind dabei die Infrarotspektren von 2,7-Bis-[9-ethyl-7-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)fluorens (CFC[2,2-6,2]OC₆OAc) dargestellt. In der Abbildung sind die Spektren eines frisch hergestellten Filmes, sowie eines vernetzten und gewaschenen Filmes überlagert. Die beiden Spektren sind dabei sehr ähnlich. In dem angegebenen Bereich beobachtet man lediglich, dass die Bande bei einer Wellenzahl von 1407 cm⁻¹ im polymerisierten Film nahezu verschwunden ist. Hierbei handelt es sich um die Schwingung der C=C-Doppelbindung der Acrylatgruppe.

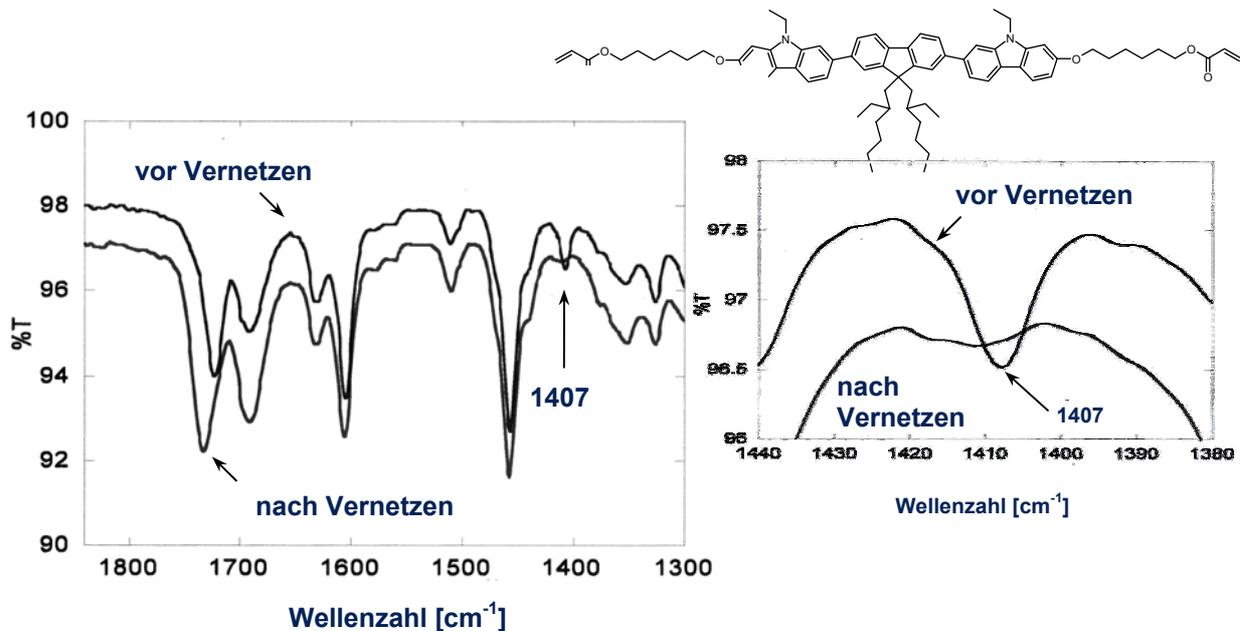


Abb. 6.36 IR-Filmspektren von 2,7-Bis-[9-ethyl-7-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluorens (CFC[2,2-6,2]OC₆OAc) nach Coating und nach photochemischer Vernetzung (Aufnahme von Merck NBC-UK Southampton)

Zu bemerken gilt, dass die Bande bei 1637 cm⁻¹ einer -C=H-Schwingung der Acrylatgruppe zugeordnet werden kann^[90]. Dem Infrarotspektrum kann man entnehmen, dass diese hier unverändert bleibt. Dass allerdings eine Vernetzungsreaktion eingetreten ist, ist in Abb. 6.37 visualisiert. Aus der polarisationsmikroskopischen Aufnahme sind die vernetzten Bereiche deutlich zu erkennen. Angaben von Merck zufolge sind die nichtbestrahlten Bereiche nach Abwaschen mit Aceton frei von den unvernetzten Reaktivmesogenen.

Eine photolithographische Strukturierung ist demnach prinzipiell möglich.

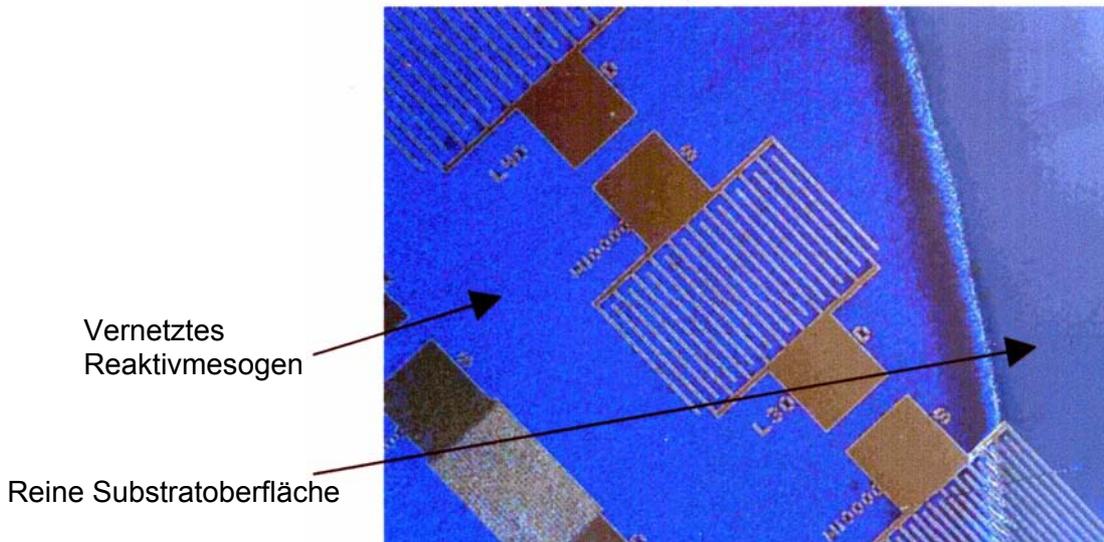


Abb. 6.37 Photovernetzte Bereiche eines Reaktivmesogens (CFC[2,2-6,2]OC₆OAc) auf einem Transistorsubstrat; mikroskopische Aufnahme (Aufnahme von Merck NBC-UK Southampton)

Die entsprechenden Beweglichkeiten sind in Tab 6.9 zusammengestellt. Zu bemerken gilt, dass es sich dabei um ein hydrophiles Substrat handelt und die Filme weder getempert noch orientiert waren. Die Beweglichkeit in einem vernetzten Film ist dabei um eine Größenordnung kleiner als in den nichtvernetzten Film. Dies mag hier möglicherweise mit der Vernetzungsreaktion (Photoinitiator und Acrylate) zusammenhängen. Allgemein kann allerdings auch bei anderen Reaktivmesogenen eine Erniedrigung der Beweglichkeit beobachtet werden.

Tab. 6.8 Beweglichkeiten von Reaktivmesogenen *)

Verbindung	Nach Beschichten	Nach Vernetzen und Waschen
CFC[2,4,2]OC ₆ OAc	$3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	-
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OAc	$2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

*) Substratoberfläche nicht hydrophobisiert

Neben der Photovernetzung gilt es schließlich gilt es die Orientierbarkeit unter Erhalt einer Monodomäne zu demonstrieren. Hierzu wurden die einzelnen Verbindungen auf einer geriebenen Polyimidschicht aufgebracht und getempert. Solche Monodomänen sind photographisch (Abb. 6.38 rechts) festgehalten. Eine Orientierung der Moleküle ist dabei bereits nach Beschichten des Substrates nachweisbar. Die weitere Erhöhung des Orientierungsgrades zu einer Monodomäne erfolgte durch Tempern des Filmes.

Den Grad der Orientierung kann mittels polarisierter Absorptionsspektroskopie bestimmt werden. Dabei ist ein solches Spektrum in Abb. 6.38 links dargestellt.

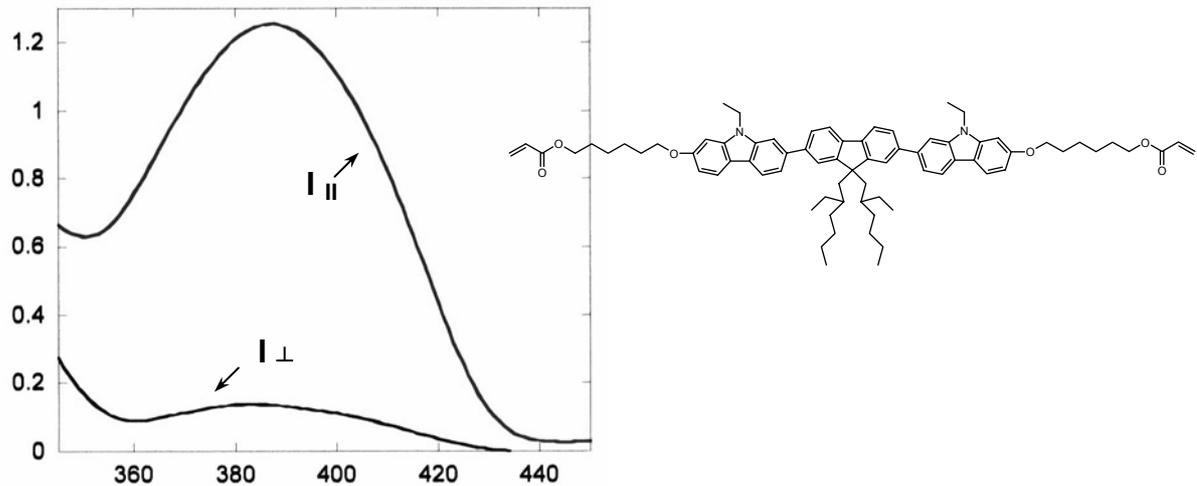


Abb. 6.38 Orientierung von 2,7-Bis-[9-ethyl-7-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren (CFC[2,2-6,2]OC₆OAc) auf einer geriebenen Polyimidschicht; Absorptionsspektroskopische Aufnahme

Das Verhältnis der beiden Absorptionsmaxima von paralleler zu senkrechter Orientierung zueinander wird häufig als dichroitisches Verhältnis bezeichnet. Die entsprechenden nichttop-optimierten dichroitischen Verhältnisse sind in Tab. 6.10 aufgeführt.

Tab. 6.10 Dichroitische Verhältnisse linear 2,7-verknüpfter Verbindungen

Verbindung	Struktur	Dichroitisches Verhältnis ^{*)}
CFC[2,2-6,2]OC ₁		10.9
CFC[2-6,4,2-6]OC ₁		8.9
CFC[2,4,2]OC ₆ OAc		9.5
CFC[2,2-6,2]OC ₆ OAc		9.1

*) Werte nicht optimiert

Dabei sind die dichroitischen Verhältnisse hier bereits bei den ersten Versuchen auf Anrieb vergleichbar oder höher, wie dies für das Fluorenbisthiophencopolymer F8BT (s. auch Kap. 4) beschrieben wurde ^[240]. Wie für eine Reihe von Parametern solcher Verbindungen bereits

festgestellt wurde, ist hier ebenfalls ein Trend in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge festzustellen. So steigt das dichroitische Verhältnis mit Abnahme der Anzahl der Alkylkohlenstoffe. Dies gilt ebenso für die Alkylketten der entsprechenden 9-Positionen, sowie der endständigen Spacergruppen.

Zusammenfassung:

In diesem Kapitel (6.2) wurde der Einsatz von topologisch verschiedenen niedermolekularen Substanzen und Reaktivmesogenen in organischen Transistoren vorgestellt. Hierbei handelt es sich amorphe als auch flüssigkristalline Verbindungen, wobei auf vorgefertigten Transistorplatinen dünne Filme aus Lösungsverfahren hergestellt und vermessen wurden.

Das Auftreten einer Transistoraktivität bei einer bestimmten Gate-Spannung ist deutlich von der Lage der HOMO-Niveaus, aber auch von der Filmqualität geprägt. Neben der Filmqualität ist aber auch die Filmstabilität, wie diese durch Temperprozesse beansprucht wird, von Bedeutung. Beides ist nicht unbedingt mit dem Auftreten einer stabilen amorphen Phase identisch. Hier dargestellte Hoch- T_g -Materialien mit kurzen Alkylketten, wie diese in org. Leuchtdioden eingesetzt wurden, ergeben bevorzugt durch Aufdampfprozesse homogene amorphe Filme. Solche homogenen amorphen Filme durch Coatingverfahren sind schwierig herzustellen. Bezüglich eines ohmschen Kontaktes zwischen dem HOMO-Niveau der Verbindung und den Gold-Elektroden besitzen die rein kohlenstoffhaltigen Verbindungen ein zu tief liegendes HOMO-Niveau, so dass hohe Gate-Spannungen benötigt werden, um eine Transistoraktivität zu erhalten. Ein hinreichend günstiger Kontakt kann zumeist zufriedenstellend mit den Arylaminderivaten bzw. Carbazolderivaten bewerkstelligt werden.

Neben dem Einsetzen einer Transistoraktivität sollten solche Materialien hohe Beweglichkeiten aufweisen. Dabei zeigt sich, dass das stark gewinkelte 3,6-verknüpfte Tercarbazol deutlich schlechtere Beweglichkeiten aufweist als vergleichbare weniger gewinkelte oder lineare Verbindungen. Aus den Daten wird klar, dass dies weder an dem HOMO-Niveau (-5.2 eV) noch an einer Filmbildung, da die Verbindung ein relativ guter Filmbildner ist, liegt. Die Drainströme unter gleichen Bedingungen (und damit die Beweglichkeit) sind bei mehr linearen Verbindungen deutlich höher. Allerdings zeigt sich hier, dass es nahezu keinen Unterschied zwischen amorphen und flüssigkristallinen Verbindungen gibt. Der Einfluss einer Multidomänenstruktur ist marginal.

Im Vergleich dazu wurden neben solchen Trimeren auch sternförmige Moleküle getestet. Homogene Filmbildung, sowie ein amorpher Zustand ist bei diesen Verbindungen aufgrund ihrer Topologie (trigonale Struktur) begünstigt. Der Alkylkettenballast kann dabei im Vergleich zu den Trimeren reduziert werden. Im Falle des Thiophenderivats (TFTB-Bu) zeigt sich, dass dies nicht nur ein ungünstiges HOMO-Niveau und daher ein spätes Einsetzen der Transistoraktivität, sondern auch eine ausgeprägte Hysterese aufweist. Sternförmige Verbindungen auf der Basis eines Triphenylaminkernstruktur zeigen gute Onsetcharakteristiken und geringe bis vernachlässigbare Hysteresen. Die Beweglichkeiten sind reproduzierbar und erreichen Werte bis zu $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Diese sind praktisch unabhängig von den Flügelgruppen (3-verknüpftes Carbazol, 2-verknüpftes Carbazol oder 2-verknüpftes Fluoren) und wohl daher auf das Triphenylamin zurückzuführen. Die Beweglichkeit mag durch weitere Optimierung durchaus steigerbar sein. Solche Transistoren zeigen eine sehr gute Lagerstabilität an Luft. Die Transistorcharakteristiken sind nach vierwöchiger Lagerung mit den ursprünglichen vergleichbar. Es gilt zu verdeutlichen, dass diese Beweglichkeiten auf amorphen Systemen beruhen. Zusammen mit dem extrem geringen Hysteresen und der hohen Stabilität an Luft

ist dies ein durchaus interessanter Ansatzpunkt für die Herstellung organischer Transistoren mit einfachen Spincoattechniken.

Des Weiteren gilt es zu erwähnen, dass es keine konkreten Hinweise auf eine Degradation bzw. Reaktion von 2-verknüpften Carbazolverbindungen, wie dies in Lösung bei der Cyclovoltammetrie festgestellt wurde, gibt.

Schließlich wurde die Photovernetzbarkeit und damit prinzipiell eine photolithographische Strukturierbarkeit mit dem aktiven organischen Material auf einem Transistorsubstrat demonstriert. Die Vorgehensweise ist in Abb. 4.8 dargestellt. Konzeptionell wurden hierfür flüssigkristalline Moleküle, die in einer Monodomäne orientiert werden können, verwendet. Die Orientierung solcher Flüssigkristalle in eine Monodomäne auf einer Polyimidschicht kann dabei einfach durch Tempern der Probe erreicht werden. Dabei konnten auch ohne Optimierung dichroitische Verhältnisse von ~ 10 erreicht werden, welches vergleichbar mit den dichroitischen Verhältnissen des Fluorenbithiophencopolymers (F8T2) ist ^[240]. Als wesentlicher Aspekt, sowohl für die Orientierbarkeit als auch für den Umsatz bei der Vernetzungsreaktion ist die niedrige Viskosität der nematischen Phase anzusehen. Die anschließende Photovernetzung ist dabei in wenigen Sekunden durchführbar. Zu bedenken gilt allerdings, dass wohl die polaren vernetzbaren Gruppen und ebenso die Vernetzungsreaktion an sich zu einer Erniedrigung der Beweglichkeit führen. Des Weiteren ist es nicht trivial die nematische Phase derartiger niedermolekularer Verbindungen so zu orientieren, dass diese zu einer signifikanten Erhöhung der Beweglichkeit führen. Zwar kann i.a. eine günstigere Orientierung und daher eine höhere Beweglichkeit von organischen Halbleitern mit hydrophoben Oberflächen erreicht werden, bzgl. der Orientierung von Materialien zu einer Monodomäne bedarf es allerdings Orientierungsschichten. Mallarias et. al. konnte unter Verwendung von geriebenen Polyvinylalkoholschichten eine Performancesteigerung von pentacenbasierenden OFETs beobachten ^[451]. Daneben könnten womöglich auch Photoorientierungsschichten, wie diese in der Flüssigkristalltechnologie zum Einsatz kommen ^[452-454], verwendet werden.

Für niedermolekulare Flüssigkristalle, die in organischen Transistoren eingesetzt werden sollen, mag es dabei zwei relevante Möglichkeiten geben, wie in Abb. 6.39 dargestellt.

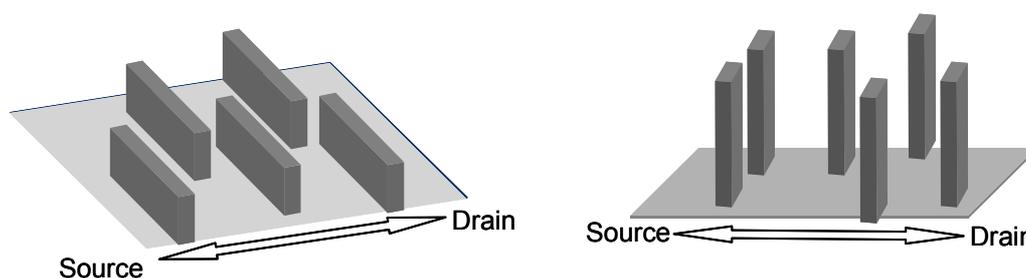


Abb. 6.39 Relevante Anordnungsmöglichkeiten von niedermolekularen, stäbchenförmigen flüssigkristallinen Molekülen auf einem Transistorsubstrat zum effektiven Ladungstransport zwischen Source und Drain

Letztlich muss dabei gewährleistet werden, dass eine effektive π - π -Überlappung in Richtung Source-Drain vorhanden ist. Eine Aufrichtung von einer zur Oberfläche planaren Lage von nematischen Flüssigkristallen, wie im linken Teil dargestellt, wäre womöglich mit einem Tiltwinkel in einer Photoorientierungsschicht einstellbar. In einem derartigen Szenario, wie in der linken Abbildung dargestellt, ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie bei dem regioregulären

P3HT. Das rechte Szenario kann beispielsweise bei geeigneten (smektischen) Flüssigkristallen auch auf hydrophoben Oberflächen realisiert werden. Der Vorteil von smektischen Phasen, deren konjugierte mesogene Einheit senkrecht zum Substrat stehen kann (rechte Abbildung), ist eine gewisse Unabhängigkeit von der x-y-Richtung. Eine günstige π -Überlappung der konjugierten Einheiten ist dabei immer gewährleistet. Eine Orientierungsschicht wäre daher nicht notwendig. Als Nachteil mag die höhere Viskosität einer smektischen Phase gelten, welche eine anschließende Vernetzungsreaktion erschweren mag.

7. Zusammenfassung

Organische Materialien sind als ausgesprochene Isolatoren bekannt. Erst die Entdeckung, dass dotiertes Polyacetylen den Strom leiten kann, weckte ein Interesse an leitfähigen Kunststoffen. 30 Jahre danach gilt das Interesse bevorzugt den halbleitenden Eigenschaften von organischen Materialien. Die Entwicklung von effizienten Leuchtquellen, billiger Elektronik oder Stromgewinnung aus kostengünstigen photovoltaischen Zellen führte zu intensiven Forschungsbemühungen. Organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Transistoren (OTFTs) und organische Solarzellen werden in naher Zukunft nicht bestehende Technologien ersetzen, sondern zu einem neuen Markt führen. Solche Bauteile können unter dem Begriff ‚Organic Electronics‘ zusammengefasst werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese von neuen Materialien für organische Leuchtdioden und organische Transistoren.

Ziel war es molekular einheitliche, niedermolekulare Verbindungen herzustellen. Im Gegensatz zu den Polymeren haben diese den Vorteil, dass sie in hochreiner Form erhalten werden können, keine Endgruppen tragen und keine Verteilung ihrer physikalischen Eigenschaften aufweisen.

Aufgrund des vielseitigen Anforderungsprofils an die Materialien und der Konzepte zur Synthese gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen niedermolekularen Verbindungen. Ein wesentlicher Aspekt ist, dass diese eine stabile nichtkristalline Morphologie besitzen. Polykristalline Substanzen haben den Nachteil von Streueffekten, Brüchigkeit und erheblicher Probleme bezüglich des Ladungstransports an den Korngrenzen. Kristallisierende Substanzen führen aufgrund des Massentransports zur Degradation eines Bauteils.

Eine Möglichkeit zur Einteilung von niedermolekularen Substanzen ist die Topologie der Verbindungen, wie es in dieser Arbeit erfolgte.

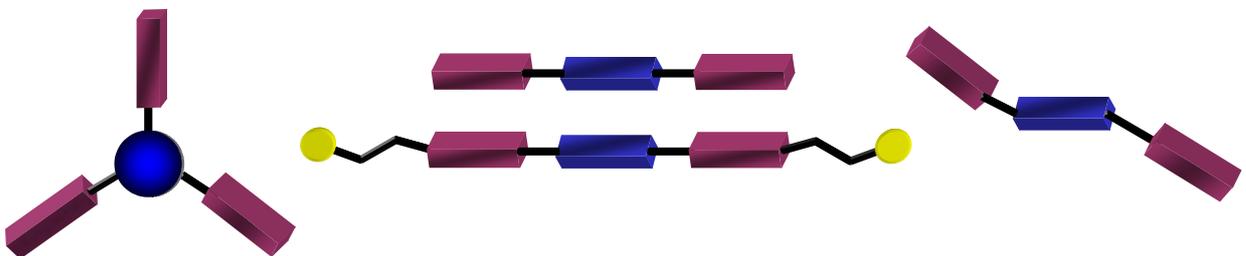


Abb. 7.1 Topologische Konzepte in dieser Arbeit: trigonal sternförmig (links); linear (nichtreaktiv und reaktiv: Mitte); gewinkelt (rechts)

Sternförmige Moleküle auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen

Ein Ziel war die Synthese von organischen Gläsern. Unter organischen Gläsern versteht man niedermolekulare Verbindungen, die in der Lage sind eine stabile amorphe Phase bei Raumtemperatur auszubilden. Bezüglich organischer Leuchtdioden ist es sinnvoll, dass aufgrund der Wärmeentwicklung im Device die Glasübergangstemperaturen hoch sind. Globuläre und starre Verbindungen ermöglichen aufgrund von geringen entropischen Beiträgen hohe Glasübergangstemperaturen, sowie eine zunehmende Trennung zu den weiteren Phasenübergängen, wie Rekristallisation und Kristallisation. Dies kann mit einer trigonalen sternförmigen Struktur realisiert werden, welche aus einem starren konjugierten Kern und einer entsprechenden Anzahl an Flügelgruppen aufgebaut ist. In einem solchen Molekül ist die effektive Konjugation auf eine Flügelgruppe und einen Teil des Kerns limitiert. Alle elektronischen Eigenschaften werden von diesem Teil des Moleküls dominiert. Ein Zielmolekül ist schematisch in Abb. 7.2 dargestellt.

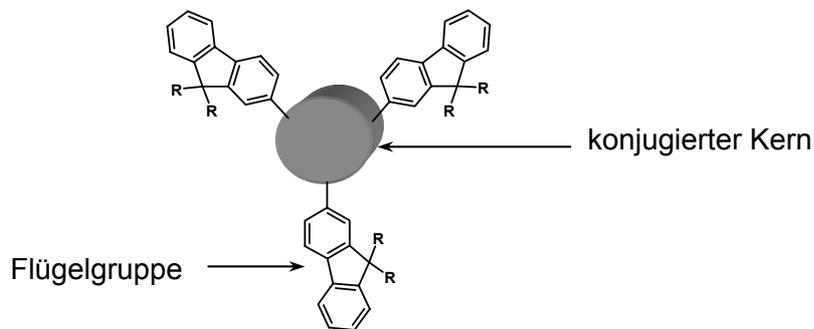


Abb. 7.2 Schematische Darstellung einer trigonal sternförmigen Verbindung

Als Flügelgruppen kamen verschiedene 9-alkylierte Fluoren- und Carbazolbausteine zum Einsatz. Als Kerne wurden Triphenylamin, Triphenylbenzol, Benzol, Trisphenylbenzol und Triphenylen verwendet (ausgewählte Beispiele sind in Abb.7.3 dargestellt). Die Synthese der Zielmoleküle konnte mit Monoborolanyl-Flügelgruppen und Multibrom-Kernverbindungen via Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen mit hohen Ausbeuten realisiert werden. Die Gesamtausbeute der dreistufigen Synthese beträgt für sternförmige Verbindungen mit Benzol- und Triphenylbenzolkernen ~70% und für Triphenylamin- und Trisphenylbenzolderivate ~55%. Die Verbindungen wurden mit den gängigen Methoden der organischen Chemie hoch aufgereinigt. Die Reinheit konnte mittels Oligomer-GPC zu >99% bestimmt werden.

Die meisten Verbindungen bilden stabile amorphe Phasen, wobei die Glasübergangstemperaturen zwischen 57-158°C variieren. Diese werden vor allem von der Alkylkettenlänge aufgrund der hohen entropischen Beiträge dominiert. Die Glasübergangstemperaturen verschiedener sternförmiger Verbindungen mit gleicher Alkylsubstitution folgen dabei nach Naito's Theorie für molekulare Gläser einer $-1/N$ -Abhängigkeit (N: Atomanzahl außer H). Beide Extrapolationen, nämlich Glasübergangstemperatur gegen n-Alkylkettenlänge sowie Glasübergangstemperatur gegen $-1/N$ bei gleich bleibender Alkylsubstitution innerhalb einer Familie, ermöglichen eine Vorhersage der Lage des Glasübergangs von ähnlichen Verbindungen.

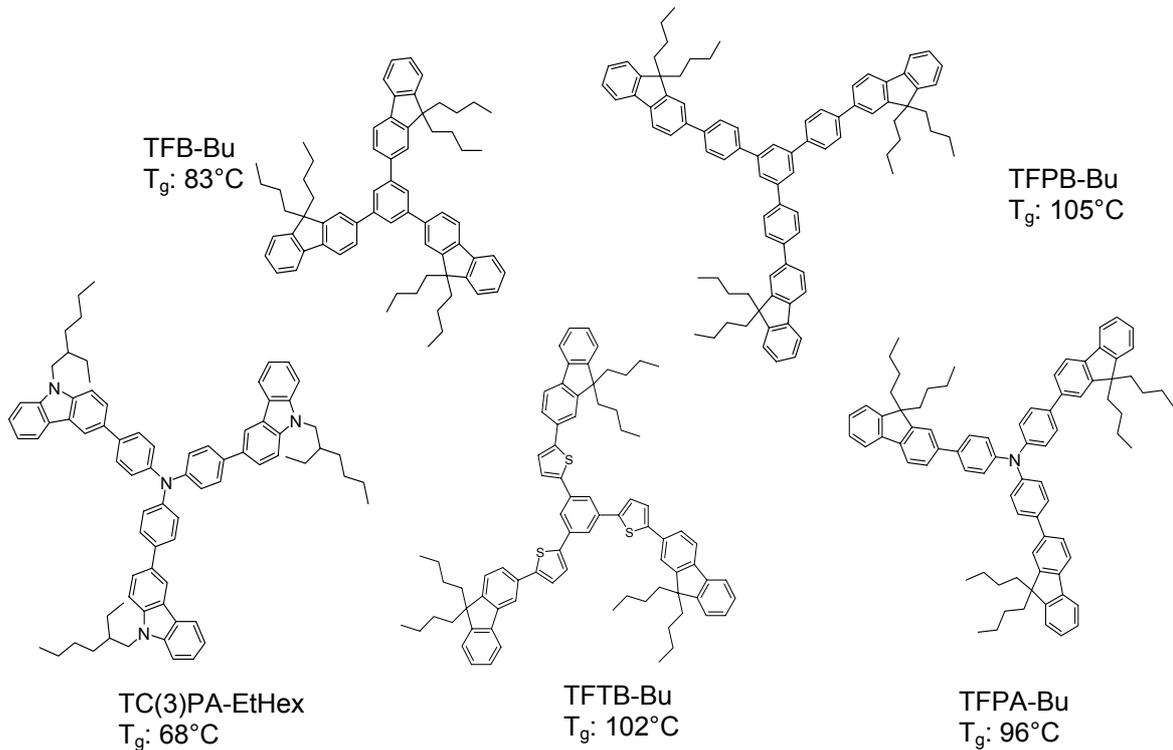


Abb. 7.3 Sternförmige Verbindungen und deren Glasübergangstemperaturen

Insbesondere das TFPA-Bu und das TFPB-Bu (Abb.7.3) zeigen, dass deren amorphe Phase ausgesprochen lagerstabil ist. Selbst nach vierjähriger Lagerung konnte keine Kristallisation beobachtet werden (Abb. 7.4).

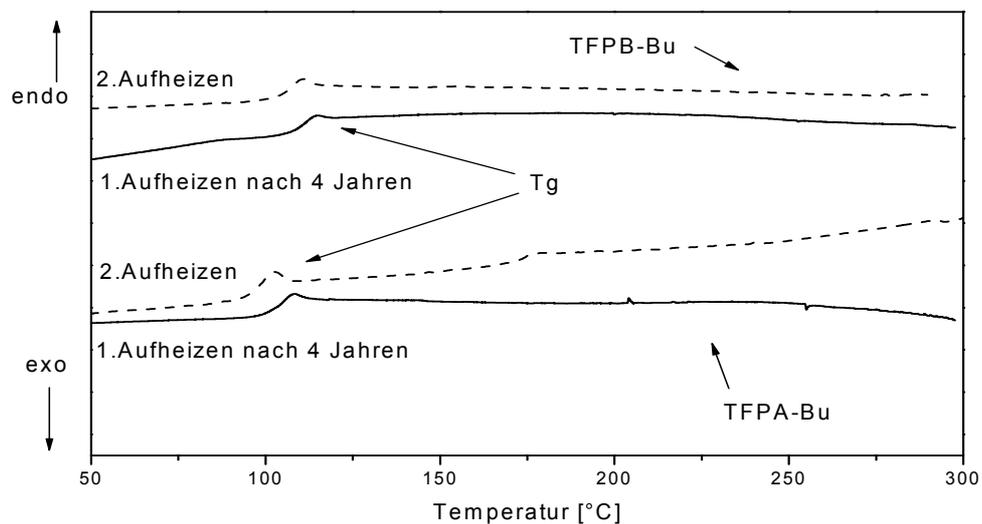


Abb. 7.4 DSC-Scans von TFPA-Bu und TFPB-Bu; 2. Aufheizkurven von frisch präparierten Proben und 1. Aufheizkurven nach vierjähriger Lagerung (Heizrate: 10K/min, unter N₂)

Die amorphe Phase konnte auch mittels Polarisationsmikroskopie und Röntgenuntersuchungen bestätigt werden.

Im Gegensatz zu den thermischen Eigenschaften sind erwartungsgemäß die elektronischen Eigenschaften unabhängig von einer Alkylkettenvariation. Die Absorptionsmaxima von Film-

spektren liegen für die Benzol- und Triphenylbenzolderivate bei ~ 320 nm und für Triphenylamin- und Tristhienylbenzolderivate bei ~ 370 nm. Erstere Verbindungen zeigen daher eine intensiv violettblaue Fluoreszenz und Triphenylaminderivate eine intensiv blaue Fluoreszenz. Eine Ausnahme bildet das TFTB-Bu. Dessen schwache Fluoreszenz ist dabei auf ISC-Prozesse aufgrund des Thiophens zurückzuführen.

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Verbindungen wurden cyclovoltammetrisch in Lösung bestimmt. Dabei zeigen Verbindungen auf der Basis von Triphenylaminen und Tristhienylbenzolen reversible Multielektronenübergänge. Verbindungen mit solchen Kernstrukturen sind elektrochemisch sehr stabil. Ähnliches gilt für Verbindungen mit Fluoren- und 3-verknüpften Carbazolflügelgruppen. 2-Verknüpfte Carbazole neigen zu einer Dimerisierungsreaktion. Im Falle der Triphenylaminderivate errechnen sich die HOMO-Niveaus zu ca. -5.1 eV. Sternförmige Verbindungen mit Benzol und Triphenylbenzolkernen besitzen sehr tiefliegende HOMO-Niveaus (~ -6 eV).

Triphenylaminderivate eignen sich als Lochleiter und auch als blaue Emitter. Triphenylbenzolderivate können aufgrund ihrer tiefliegenden HOMO-Niveaus und großen Bandlücken ($\sim 3,5$ eV) als Lochblocker eingesetzt. Dabei ist deren weder donor- noch akzeptorartige Struktur vorteilhaft, da solche Verbindungen weder zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen noch von Exciplexen neigen.

Sollen solche Verbindungen aufgedampft werden, gilt zu beachten, dass unter thermischen Stress und mit Spuren von Luftsauerstoff im geringen Masse eine Oxidation des Fluorens zum Fluorenon auftritt. Bei einer Lumineszenz im Festkörper tritt dabei ein erheblicher Energietransfer vom Fluoren zum Fluorenon auf, so dass das Emissionsmaximum eine deutliche Rotverschiebung erfährt. Unter strikten Ausschluss von Sauerstoff kann dies vermieden werden.

Flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Fluorenen und Carbazolen

Bezüglich des Ladungstransportes ist bekannt, dass eine zunehmende morphologische Ordnung die Ladungsträgerbeweglichkeit signifikant erhöhen kann. Von allen elektronischen Bauteilen auf der Basis von organischen Halbleitermaterialien ist bei den organischen Transistoren dieser Parameter (μ_{FET}) der wichtigste.

Ziel war es halbleitende organische Materialien zu synthetisieren, die eine hochgeordnete Phase aufweisen. Konzeptionell sollen von solchen Verbindungen Filme aus Lösungsverfahren hergestellt werden. Hierfür kamen flüssigkristalline Phasen in Frage. Die Ordnung einer flüssigkristallinen Phase kann durch Unterschreiten des Glasübergangs eingefroren werden. Dies bedingt Verbindungen mit hohen Glasübergangstemperaturen, um eine mögliche Relaxation bei Raumtemperatur (Kristallisation) zu vermeiden. Parallel dazu sollten Reaktivmesogene entwickelt werden. In diesem Fall wird die momentane morphologische (flüssigkristalline) Ordnung mittels einer photochemischen Reaktion permanent in einem Netzwerk fixiert. Solche Verbindungen haben zudem den Vorteil, dass eine Strukturierung des organischen Materials durch photolithographische Methoden möglich ist. Im Hinblick auf einem integrierten Schaltkreis, welcher aus einem Ensemble von Transistoren besteht, stellt dies einen interessanten Ansatzpunkt dar.

Aus elektronischer Sicht galt darauf zu achten, dass die Materialien bevorzugt Löcher leiten. Deren HOMO-Niveaus sollten ohmsche Kontakte mit den typischen Elektrodenmaterialien wie Gold und dem leitfähigen Polymer PEDOT (Austrittsarbeit: -5.3 eV) bilden.

Hierbei haben wir uns für eine starre stäbchenförmige Struktur entschieden, welche ein flüssigkristallines Verhalten aufweisen sollte. Die Verwendung von elektronenreichen Carbazolbausteinen anstelle eines Fluorens sollte zu Löcherleitern mit einem hinreichend angepassten HOMO-Niveau führen. Die stäbchenförmige lineare Struktur sollte mit 2-verknüpften Carbazolen erreicht werden. Computergestütztes Modelling (MOPAC (AM1)-Kalkulation) zeigte, dass nur 2,7-verknüpfte Verbindungen einen linearen Charakter besitzen. Bestätigt wurde dies mit der Synthese von unterschiedlich verknüpften Modellverbindungen aus drei Bausteinen (Trimere). Die Charakterisierung mittels DSC und Polarisationsmikroskopie ergab, dass davon lediglich bei einer 2,7-Bis(carbazol-2-yl)-fluorenstruktur flüssigkristalline Phasen beobachtet werden.

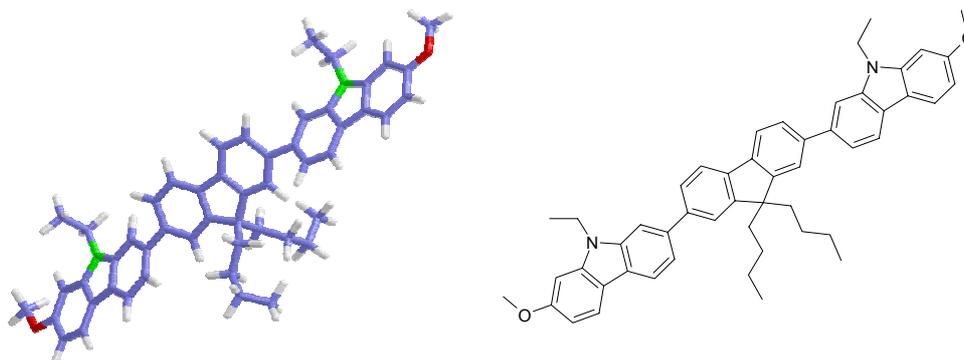


Abb. 7.5 Computergestütztes Modelling (MOPAC (AM1)-Kalkulation) von 2,7-Bis[9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl]9,9-dibutylfluoren mit dem Phasenverhalten i 268 n 96 g (aus DSC: 2. Abkühlen; Heizrate: 10 K/min; unter N_2)

Der Zugang zu solchen Verbindungen wurde durch eine Aryl-Aryl-Knüpfung via Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion realisiert. Als günstige Variante hat sich dabei die Kupplung von 2-Monoborolanilcarbazolen und 2,7-Dibromfluoren mit Palladiumacetat und Tris-(*o*-tolyl)-phosphin als Katalysatorsystem herausgestellt. Die vor der Kupplung eingeführte Methoxygruppe in der 7-Position des Carbazols (s. Abb. 7.5) ermöglichte nach einer Etherspaltung den weiteren Aufbau zum Reaktivmesogen (s. Abb. 7.6).

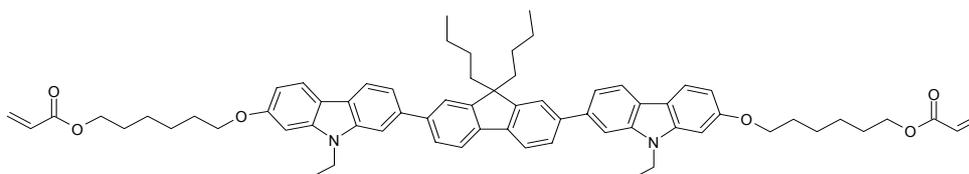


Abb. 7.6 Formelbild eines Reaktivmesogenes mit dem Phasenverhalten g 33 n 120 i (aus DSC: 2. Aufheizen; Heizrate: 10 K/min; unter N_2)

Das Phasenverhalten solcher Trimere ist in weitem Maße durch die Variation der Alkylgruppen in der 9-Position der jeweiligen Fluorene und Carbazole einstellbar. Die Klärenthalpien liegen im Mittel bei ca. 1,4 kJ/mol. Diese sind damit um mindestens einen Faktor 2 größer als die Klärenthalpien bekannter Pentamere auf Fluorenbasis.

Mit gezielten repetitiven Suzukikreuzkupplungen war auch der Zugang zu linearen 2,7-verknüpften Pentameren (CFFFC und CFCFC) mit unterschiedlichen Abfolgen von Fluoren- (F) und Carbazolbausteinen (C) möglich. Ein solches Pentamer, welches einer 10stufigen Synthese bedarf, ist dabei in Abb.7.7 dargestellt.

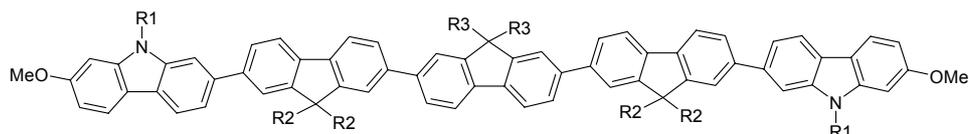


Abb. 7.7 Struktur eines Pentameren mit der Abfolge CFFFC; für R1:Methyl; R2:n-Octyl; R3: n-Butyl ergibt sich ein Phasenverhalten $g 75 n 230 i$ (aus DSC: 2. Aufheizen; Heizrate: 10 K/min; unter N_2)

Die Klärtemperaturen solcher Pentamere liegen bei mindestens 200°C und sind teilweise nicht mehr in den messtechnisch detektierbaren Bereich (>330°C) erfassbar. Solche Verbindungen können dabei eine flüssigkristalline Phasenbreite von mehr als 250°C besitzen. Die Klärenthalpien der Pentamere sind mit ca. 2.1 kJ/mol deutlich größer als die der Trimere, was auf eine geordnetere flüssigkristalline Phase schließen lässt. Alle flüssigkristalline Phasen wurden polarisationsmikroskopisch untersucht und einer nematischen Phase zugeordnet.

Das HOMO-Niveau von Trimeren wurde zu ca. -5.4eV abgeschätzt. Die optischen Bandlücken der Trimere bzw. Pentamere liegen bei 3.1 eV bzw. 3.0 eV. Entsprechend ihres paraphenylenartigen Charakters zeigen solche Verbindungen eine intensive blaue Fluoreszenz.

N-Arylierte 3,6-verknüpfte Tercarbazole

Triphenylaminderivate sind als effiziente Lochleiter mit hohen Beweglichkeiten, selbst im amorphen Zustand, bekannt. Daneben können solche Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden. Beispielsweise können so aromatische Amine zusammen mit einem Binderpolymer in Laserdruck oder Photokopiertrommeln als Ladungstransportmaterial eingesetzt werden. Solche Bauteile sind ausgesprochen luft- und lagerstabil.

Ziel war es, amorphe molekular einheitliche Verbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen zu synthetisieren. Bausteine hierfür waren N-arylierte Carbazole. Sie sind als ein formsteiferes Triphenylaminanalogon aufzufassen. Die Verknüpfung in der 3- und 6-Position eines Carbazols ist dabei der para-Verknüpfung eines Triphenylamins analog.

Die N-Arylierung des Carbazols erfolgte in einer modifizierten Goldbergreaktion nach Buchwald. Die Umsetzung von Monoborolanylcarbazolen mit Dibromcarbazolen via Suzukikreuzkupplungsreaktion ergab schließlich ein 9,9',9''-Tris-(4-alkylphenyl)-[3,3';6',3'']-tercarbazol. Die Struktur eines Zielmoleküls ist in Abb. 7.8 dargestellt.

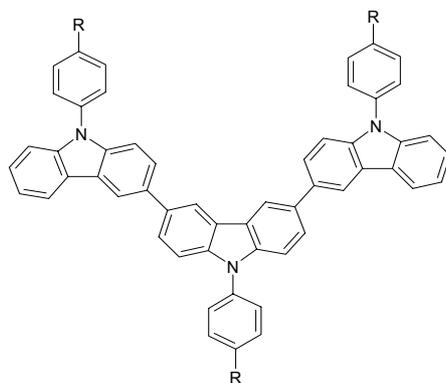


Abb. 7.8 N-arylierte 3,6-verknüpfte Tercarbazole (R= n-Butyl, tert-Butyl)

Solche Tercarbazole sind thermisch extrem stabil ($T_{\text{dec}} > 430^\circ\text{C}$) und besitzen stabile amorphe Phasen mit Glasübergangstemperaturen bei 103°C (n-Butyl-Derivat) bzw. 190°C (tert-Butylderivat).

Cyclovoltammetrisch sind drei reversible Oxidationen bzw. Reduktionen zu beobachten. Deren HOMO-Niveaus berechnen sich zu -5.2 eV , was etwas tiefer als ein entsprechendes N-alkyliertes 3,6-verknüpftes Tercarbazol ist. Offensichtlich ist hierbei die N-Arylgruppe nicht an der Konjugation beteiligt. Die Bandlücke errechnet sich zu 3.2 eV .

Sternförmige Moleküle in organischen Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden (OLED), die eine stabile und effiziente blaue Elektrolumineszenz zeigen, sind immer noch Gegenstand industrieller Forschungsbemühungen.

Ziel war es, organische Leuchtdioden mit einer blauen Elektrolumineszenz herzustellen. OLEDs mit einer Mehrschichtstruktur sind im Allgemeinen weitaus effizienter als Einschicht-devices. Solche Mehrschichtdevices werden zumeist durch Aufdampfprozesse hergestellt. Hierfür können nur niedermolekulare Verbindungen zum Einsatz kommen. Eine Zweischicht-OLED auf der Basis eines Arylamins (NPD) und dem sternförmigen Triphenylbenzolderivates TFPB mit der Konfiguration (ITO/NPD/TFPB-Bu/Ca) zeigte dabei ein Einsetzen einer blauen Elektrolumineszenz bei 3 V . Die externen Quantenausbeute η_{ext} betrug mehr als ein Prozent. Das sternförmige Triphenylbenzolderivat (TFPB-Bu) wirkte hier als effektiver Lochblocker. Damit wurde die Emission vom Arylamin NPD in der Nähe der Grenzfläche der beiden organischen Verbindungen erzwungen. Diesen Effekt, nämlich eine erzwungene Emission aus der Lochleiterschicht ^[250], wurde gezielt in einem weiteren Ansatz verfolgt. Hierzu wurde ein sternförmiges Triphenylaminderivat (TFPA) als Lochleiter eingesetzt, welches zugleich als Emitter fungieren sollte. Die folgende Lochblockerschicht (TFPB) stoppt den Löcherstrom an dieser Grenzfläche. Eine Verringerung der Lochblockerschichtdicke und der zusätzliche Einsatz eines typischen Elektronenleiters sollten zu effizienteren Devices mit einer günstigeren Strom-Spannungs-Charakteristik führen. Aufdampfen von Stufengradienten von den entsprechenden sternförmigen Verbindungen dient zur Optimierung der Schichtdicken.

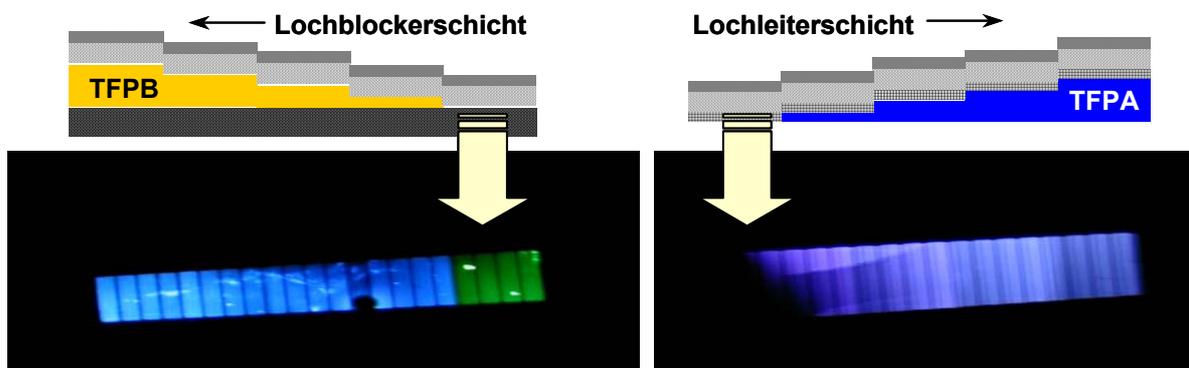


Abb. 7.9 Schematische Darstellung des Deviceaufbaus mit Stufengradienten und die entsprechenden photographischen Aufnahmen der Elektrolumineszenz der einzelnen Sektoren während des Betriebs; Devicekonfigurationen: links (Lochblockergradient): TFPA-Et (70 nm) /TFPB-Bu (0-5-10-15-20 nm)/AIQ₃ (20 nm)/LiF (1nm); rechts (Lochleitergradient): TFPA-Et (0-40-50-60-70 nm) /TFPB-Bu (10 nm)/AIQ₃ (20 nm)/LiF (1nm)

Solche kombinatorisch hergestellte Leuchtdioden zeigen intensive blaue Elektrolumineszenz. Ohne die Lochblockerschicht erhält man die grüne Elektrolumineszenz des Elektronenleiters AlQ_3 und bei fehlendem Lochleiter erwartungsgemäß keine Elektrolumineszenz (Abb. 7.9). Elektrolumineszenzspektren von Devices mit einem Lochblocker zeigen, dass die Emission ausschließlich vom sterförmigen Triphenylamin (TFPA) stammt und spannungsunabhängig ist. Eine 5 nm dicke Lochblockerschicht ist dabei ausreichend, um den Löcherstrom effizient an der Grenzfläche TFPA/TFPB zu stoppen. Die CIE-Koordinaten ergeben sich zu $x = 0.154$ und $y = 0.146$. Die Emissionsfarbe kommt dabei ausgesprochen gut im blauen Bereich der Normfarbtafel zum Liegen.

Die Onset-Spannungen (bei $0,1 \text{ cd/m}^2$) liegen bei ca. 4-5V. Die max. Leuchtdichten ergeben sich durchschnittlich zu $\sim 400 \text{ cd/m}^2$. Die max. Effizienzen liegen bei $\sim 2 \text{ cd/A}$ und die Lichtausbeuten berechnen sich zu $\sim 0,8 \text{ lm/W}$. Letzteres liegt um einen Faktor fünf unterhalb der derzeit besten blauen Leuchtdioden der Cambridge Display Technology Company.

Dabei bleibt festzuhalten, dass die Strom-Spannungskennlinien dieser Devices nicht optimal sind. Weitere Experimente zeigten, dass durch weitere Optimierung eine deutliche Effizienzsteigerung erwartet werden kann.

Organische Materialien in organischen Transistoren

Im Rahmen von Transistoruntersuchungen bei Philips (Eindhoven) wurden vorgefertigte Transistorplatinen mit einer Reihe der in dieser Arbeit vorgestellten Materialien beschichtet. Von der Mehrzahl der Verbindungen konnten dabei amorphe Filme erhalten werden. Die wesentlichen Daten wurden aus den Transfercharakteristiken entnommen.

Allgemein erhält man bei kleinen Drainspannungen und einer Gatespannung von 0 V Ströme im Bereich von wenigen Picoampere. Demnach besitzen alle Verbindungen eine geringe Leitfähigkeit und daher eine hohe Reinheit.

Aus solchen Transfercharakteristiken konnten durch Vergleich verschiedener linearer Trimere eine Reihe von Schlüssen gezogen werden. So zeigt sich, dass das Einsetzen einer Transistoraktivität wesentlich von einem ohmschen Kontakts des HOMO-Niveaus der Verbindung mit der Gold-Elektrode abhängig ist. Ebenso erhöhen unzureichende Filmbildungseigenschaften die Onset-Spannung und führen zu niedrigen Drainströmen. Beides kann durch das Verwenden von Carbazolbausteinen anstelle von Fluoren und mit der Wahl von geeigneten Alkylketten vermieden werden. Im Falle des flüssigkristallinen 2,7-Bis-[9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren ($\text{CFC}[2-6,4,2-6]\text{OC}_1$) wurde die Beweglichkeit zu $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und das On/Off-Verhältnis zu $\sim 10^4$ bestimmt.

Des Weiteren wurden flüssigkristalline Trimere sowie die Reaktivmesogene auf ihre Transistoraktivität bei Merck (Southampton) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Beweglichkeit μ_{FET} solcher Verbindungen auf hydrophoben Oberflächen höher ist als auf hydrophilen Oberflächen. Nach Tempern der Substrate konnte die Beweglichkeit nochmals gesteigert werden. Dabei wurde die Beweglichkeit des Trimers $\text{CFC}[2-6,4,2-6]\text{OC}_1$ zu $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt.

μ_{FET} : $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (nach Beschichten)
 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (getempert)

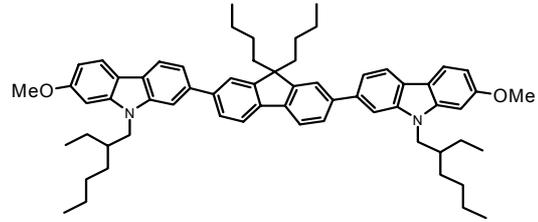


Abb. 7.10 Struktur des 2,7-Bis-[9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren (CFC[2-6,4,2-6]OC₁)

Die niedrige Viskosität von Nematen führt zu einer schnellen und effizienten Orientierung zu einer Monodomäne auf geriebenen Polyimidschichten. In der Absorption konnten dabei ohne Optimierung dichroistische Verhältnisse von ~ 10 erreicht werden. Daneben wurde die photochemische Vernetzbarkeit der Reaktivmesogene demonstriert. Die Verbindungen sind prinzipiell photolithographisch strukturierbar. Die Beweglichkeit in einem solch vernetzten Film sinkt allerdings um eine Größenordnung. Dies mag auf (Neben-)Reaktionen des Photoinitiators oder auf die reaktiven Gruppen zurückführbar sein.

Neben den linear verknüpften Verbindungen wurden auch sternförmige Verbindungen untersucht. Aufgrund der topologisch bedingten, günstigeren Filmbildung ist deren Onset-Spannung dann vom HOMO-Niveau abhängig. Verbindungen auf der Basis von Triphenylaminen zeigen ein Einsetzen des Stromflusses nahe bei 0V. Amorphe Filme von TFPA-Bu besitzen eine Beweglichkeit μ_{FET} von $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in nichtoptimierten Devices. Dieselbe Beweglichkeit kann bei TC(3)PA-EtHex durch Tempern erreicht werden (s. Abb. 7.11). Im Falle des TC(2)PA-EtHex konnte die Beweglichkeit zu $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bestimmt werden. Die On/Off-Verhältnisse bewegen sich zwischen 10^4 bis 10^5 .

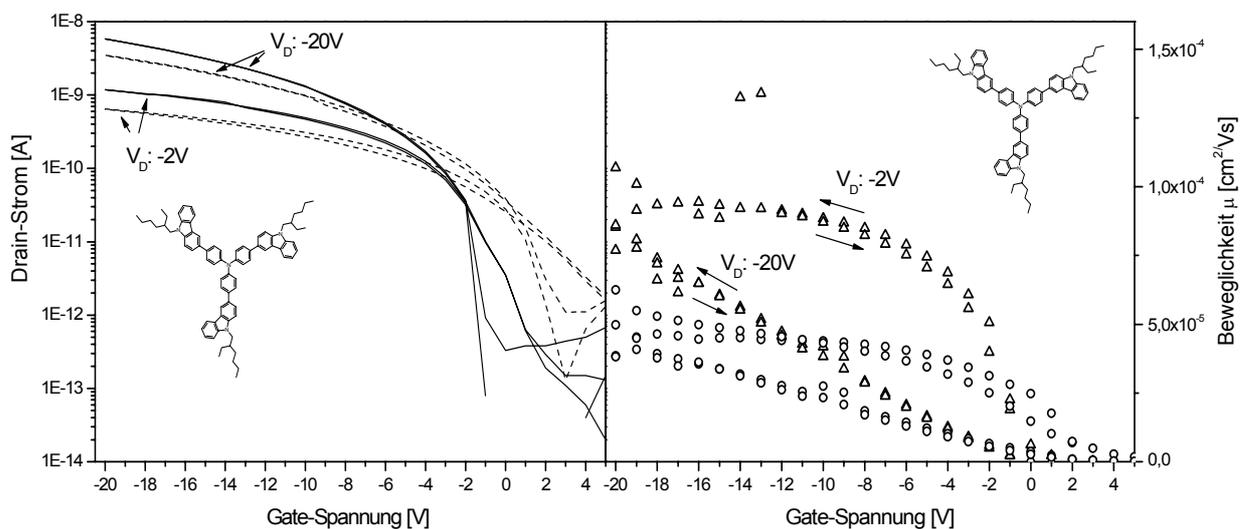


Abb. 7.11 Links: Transfercharakteristik von TC(3)PA-EtHex bei einer Drain-Spannung von -2V und -20V ; frisch präparierter Film (gestrichelte Darstellung) und im Vakuum getemperte Probe (kompakte Linie) jeweils Vorwärts- und Rückwärts-Sweep; rechts: die entsprechenden extrahierten Beweglichkeiten (o: nach Beschichtung; Δ : nach Tempern)

Ein wesentlicher Aspekt bei der Aufnahme von Transistorkennlinien ist das Auftreten einer Hysterese. Im Gegensatz zu Transistoren auf der Basis von Thiophenderivaten zeigen alle sternförmigen Verbindungen auf der Basis von Triphenylamin keine Hysterese. Das sternförmige Molekül TFPA-Bu besitzt dabei eine ausgesprochen gute Lagerstabilität an Luft. Nach vierwöchiger Lagerung wurden dieselben Transfercharakteristiken erhalten. Ebenso zeigt das Verwenden von unterschiedlichen Chargen des sternförmigen Aminderivates, dass solche Transistoren reproduzierbar hergestellt werden können.

Festzuhalten bleibt, dass in amorphen Systemen beachtliche Transistorbeweglichkeiten von bis zu $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht wurden. Die On/Off-Verhältnisse liegen bei $\sim 10^4$ - 10^5 . Solche Transistoren zeigen eine hohe Lagerstabilität an Luft (keine irreversible Degradation), eine vernachlässigbare Hysterese und sind reproduzierbar herstellbar. Prinzipiell wäre ein solcher Transistor auf der Basis von amorphen Materialien aus industrieller Sicht interessant. Allerdings bedarf es noch einer signifikanten Steigerung der Beweglichkeit in solchen amorphen Systemen, welche sowohl mit neuen Materialien sowie mit optimierten Transistorstrukturen möglich sein wird.

Daneben sind konjugierte Reaktivmesogene ein interessanter Ansatzpunkt zur Herstellung integrierter Schaltkreise durch Strukturierung des aktiven Materials. Vorteilhaft erweist sich die vergleichsweise leichte Strukturierbarkeit von Nematenn durch photochemische Vernetzungsreaktion und die leichte Orientierbarkeit zu einer Monodomäne. Als Nachteil ist die Beweglichkeitserniedrigung durch die Vernetzungsreaktion zu werten. Dieser Sachverhalt ist noch nicht eindeutig geklärt. Dies mag möglicherweise durch das Verwenden verschiedener Photoinitiatoren sowie verschiedene photovernetzbarere Gruppen verbessert werden.

Wohl problematisch ist die typische planare Anordnung von Nematenn. Dies führt zu einer eher ungünstigen π -Elektronenüberlappung bzgl. der Source-Drain-Elektrodenanordnung in einem Transistor. Daneben ist die Oberflächenrauigkeit der geriebenen Polyimidorientierungsschicht eher als ungünstig zu werten (Grenzfläche: Isolator/Halbleiter). Hierfür könnten Photoorientierungsschichten zum Einsatz kommen. Diese besitzen typischerweise geringe Oberflächenrauigkeiten. Ein einstellbarer Tiltwinkel könnte dabei zu einem Aufrichten der Nematenn führen, so dass eine günstigere π -Elektronenüberlappung in Richtung Source-Drain resultiert und daher zu einer Verbesserung der Beweglichkeit.

8. Summary

Organic materials are well-known as excellent insulators. The discovery that doped polyacetylene is electrically conductive triggered a lot of interest in conductive plastics. 30 years later the interest shifted towards to the semiconducting properties of organic materials. The development of efficient light sources, cheap electronics or power generation from economical photovoltaic cells led to intensive research efforts. Organic light emitting diodes (OLEDs), organic transistors (OTFTs) and organic solar cells will not replace existing technologies, but may lead to a new market in the near future. Such devices can be summarized under the term 'Organic Electronics'.

This work is dealing with the synthesis of new materials for organic light emitting diodes and organic transistors.

A goal was to synthesize well-defined, low-molecular weight compounds. Contrary to polymers these have the advantage, that they can be received in a highly pure form without any end groups. Furthermore they show no distribution of their physical properties.

Due to the complex requirements of the materials and the possible concepts regarding the synthesis a variety of different low-molecular weight compounds exists. A substantial aspect is, that these possess a stable non-crystalline morphology. Polycrystalline substances have the disadvantage of scattering effects, brittle behaviour and substantial decrease of the charge transport at the grain boundaries. Crystallizing substances due to mass transport often lead to the degradation of a device.

A possibility for the classification of low-molecular weight substances is the topology of the compounds, as it is used in this work.

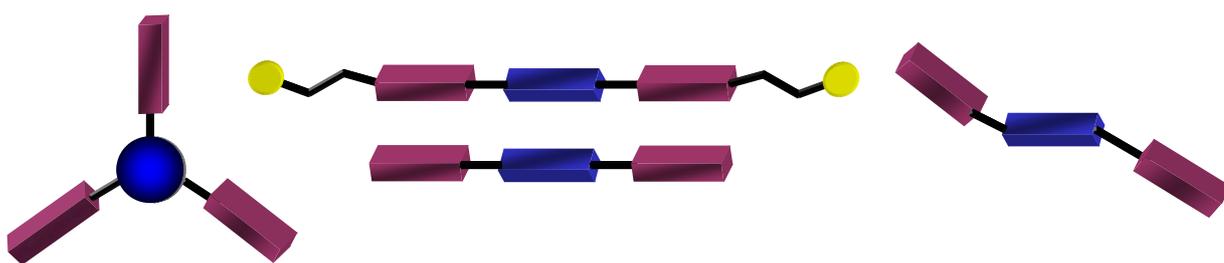


Fig. 8.1 Topological concepts in this work: trigonal star shaped (left); linear (non-reactive and reactive: middle); bent (right)

Star shaped molecules on the basis of fluorene and carbazole

One goal was to synthesize organic glasses. Organic glasses are defined as low-molecular weight compounds, WHICH are able to form a stable amorphous phase at ambient temperature. Concerning organic light emitting diodes it is useful, that due to heat development in a device, the glass transition temperatures of the compounds are high. Globular and rigid compounds exhibit, due to small entropic contributions, high glass transition temperatures as well as an increasing separation to other phase transitions, like recrystallisation and crystalli-

zation. This can be realized with compounds with a trigonal star shaped architecture, which is composed of a rigid conjugated core and an appropriate number of side arms. In such a molecule the effective conjugation is limited by one side arm and a part of the core. All electronic characteristics are dominated by this part of the molecule. A goal molecule is schematic represented in fig. 8.2.

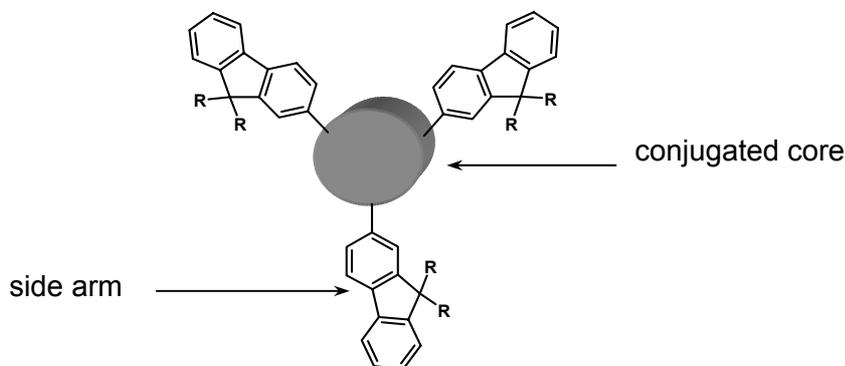


Fig. 8.2 Schematic representation of a trigonal star shaped compound

As side arms different 9-alkylated fluorene and carbazole units were used. As cores triphenylamine, triphenylbenzene, benzene, trithienylbenzene and triphenylene were used (selected examples are represented in fig. 8.3). The synthesis could be realized with mono-boronic ester side arms and multi-bromine core compounds via Suzuki cross coupling reactions in high yields. The overall yield of the three step synthesis of such star shaped molecules is about 70%, if benzene or triphenylbenzene were used as core and about 55%, if triphenylamine and trithienylbenzene derivatives were used. The compounds were highly purified with the common methods of the organic chemistry. The purity could be determined by means of oligomer-GPC to more than 99%.

Most compounds form stable amorphous phases. The glass transition temperatures vary between 57-158°C.

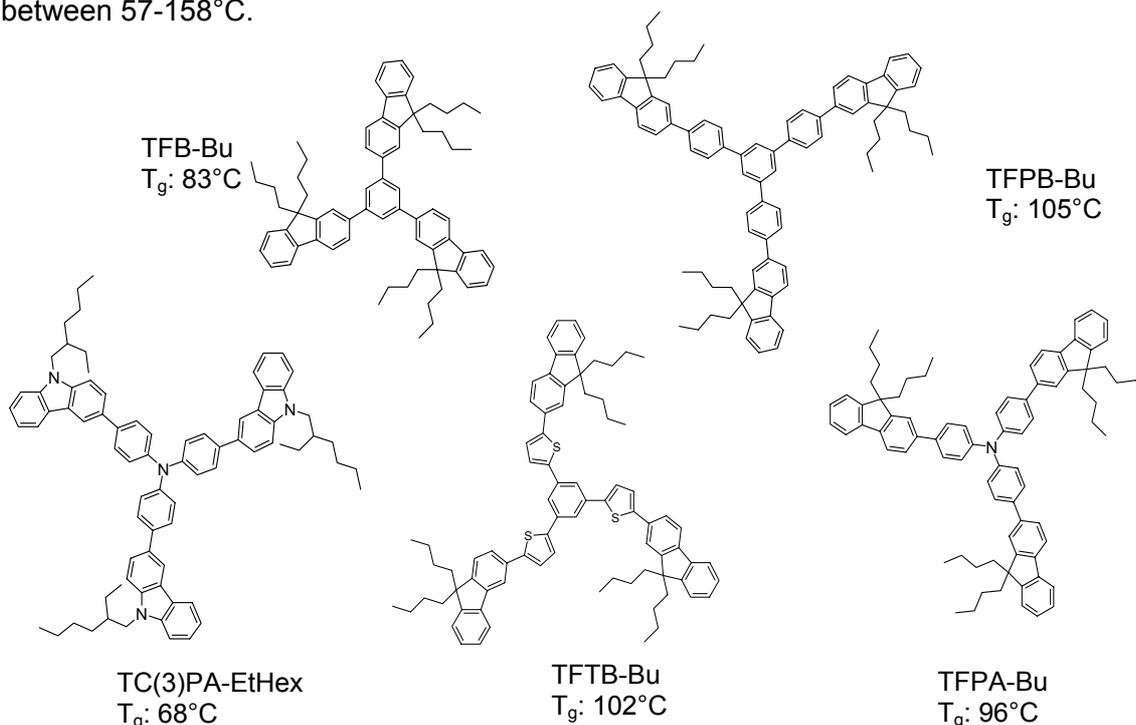


Fig. 8.3 Selected examples of star shaped molecules and their glass transition temperatures

The glass transition temperatures are particularly dominated by the alkyl chain length due to their high entropic contributions. The glass transition temperatures of different star shaped compounds with same alkyl substitution display a $-1/N$ -dependency (N : number of atoms except H) as it is proposed by Naito's theory for molecular glasses. Therefore extrapolations were calculated, i.e. the glass transition temperature against the length of the alkyl chain as well as the glass transition temperature against $-1/N$ while keeping the alkyl substitution pattern. Both makes a forecast of the glass transition of similar compounds possible. In particular TFPB-Bu and TFPA-Bu (structure see fig. 8.3) exhibit amorphous phases with an excellent stability. Even after a four-year storage at room temperature no crystallization could be observed (fig. 8.4).

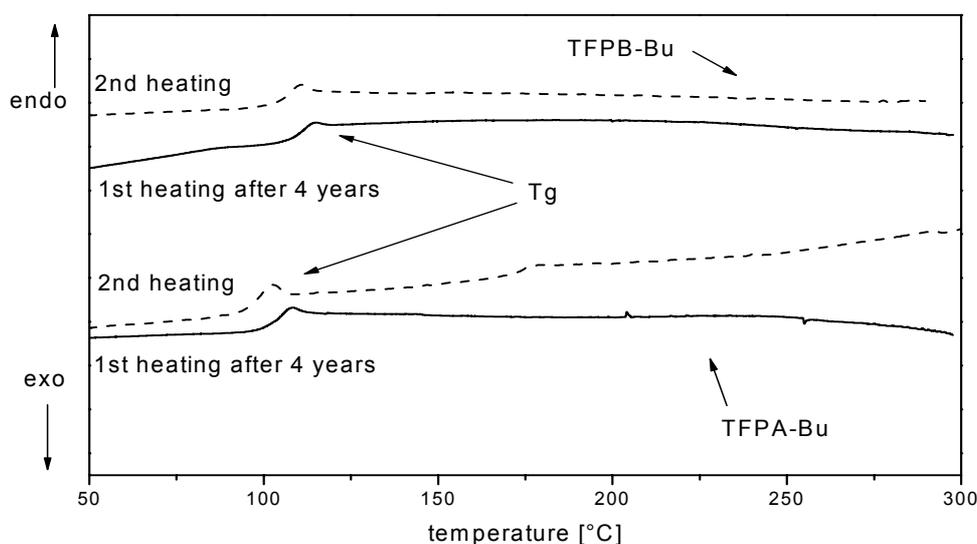


Fig. 8.4 DSC-Scans of TFPB-Bu and TFPA-Bu; 2nd heating of freshly prepared samples and 1st heating after a four-year storage (heating rate: 10K/min, under N₂)

The amorphous phase could also be confirmed by polarization microscopy and x-ray investigations.

Contrary to the thermal characteristics as expected the electronic characteristics are independent of any alkyl chain variation. The absorption maxima of thin film spectra can be found in the case of the benzene- and triphenylbenzene-derivatives at about 320 nm and in the case of the triphenylamine- and tris(hienyl)benzene-derivatives at about 370 nm. The former compounds show an intensively violet-blue fluorescence and triphenylamine-derivative an intensively blue fluorescence. An exception is the molecule based on tris(hienyl)benzene TFTB-Bu. Its weak fluorescence is ascribed to ISC processes caused by the thiophene.

The oxidation and reduction potentials of the compounds were determined in solution by means of cyclovoltammetry. The star shaped compounds on the basis of triphenylamines and tris(hienyl)benzenes exhibit reversible multi-electronic transitions. Compounds with such core-structures are electrochemically very stable. Generally a similar behaviour can be observed for compounds with fluorene side arms and 3-linkend carbazole side arms. 2-Linked carbazoles tend to form dimers. In the case of the triphenylamine-derivative the HOMO levels are calculated to approximately -5.1 eV. Star shaped compounds with benzene and triphenylbenzene cores possess very deep-lying HOMO levels (approx. -6 eV). Therefore triphenylamine derivatives are suitable as hole conductors and also as blue emitters.

Triphenylbenzene derivatives are suited, due to their deep-lying HOMO levels and large energy gaps (~ 3.5 eV), as hole blockers. Furthermore their neither donor-like nor acceptor-like structure is advantageous, since such a compound will not form a charge transfer complex or an exciplex.

If such compounds are used in a vapour-deposition process, one may note, that under thermal stress and with traces of atmospheric oxygen a small amount of a fluorenone will be formed by oxidation of a fluorene. Then the luminescence in the solid state will arise from the fluorenone due to the efficient energy transfer from the fluorene to the fluorenone. The emission maximum is clearly red shifted. Under the strict exclusion of oxygen this can be avoided.

Liquid crystalline compounds on the basis of fluorene and carbazole

Concerning the charge transport it is well-known that an increasing morphologic order can increase the charge carrier mobility (μ) significantly. From all electronic devices based on organic semiconductors for the organic transistors this parameter (μ_{FET}) is the most important one.

A goal was to synthesize semiconducting organic materials, which possess a highly ordered phase. Furthermore a film forming should be ensured by simple coating techniques. For this liquid crystalline phases were applicable. The order of such liquid crystalline phases can be frozen in by decreasing the temperature below the glass transition. Therefore compounds with high glass transition temperatures are necessary in order to avoid relaxation processes (e.g. crystallization). Parallel to such compounds reactive mesogenes were developed. In such a case the momentary morphologic (liquid crystalline) order is permanently fixed into a network by means of a photochemical reaction. Such compounds have the advantage, that a structuring of the organic material is possible by photolithographic methods. Regarding an integrated circuit, which consists of an ensemble of transistors, this represents an interesting starting point.

Regarding the electronic properties one has to make sure that the materials are hole conductors. Their HOMO levels should form ohmic contacts with the typical electrode material gold and the conductive polymer PEDOT (work function: ~ 5.3 eV).

Here we decided to use a rigid rod-like structure, which should exhibit a liquid crystalline behaviour. The use of a more electron-rich carbazole-moiety instead of a fluorene should lead to hole conductors with a sufficiently adjusted HOMO level.

By means of computer-assisted modelling (MOPAC (AM1)-calculation) it was shown, that only 2,7-linked compounds possess a linear shape. This was confirmed with the synthesis of differently linked model compounds consisting of three components (trimers). The characterisation by means of DSC and polarization microscopy indicated, that only in compounds with a 2,7-Bis(carbazole-2-yl)-fluorene-structure liquid crystalline phases are observed.

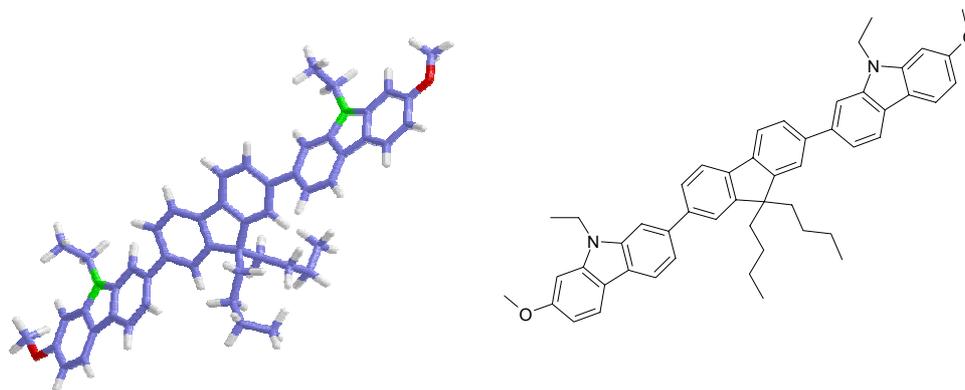


Fig. 8.5 Computer-assisted modelling (MOPAC (AM1)-calculation) of 2,7-Bis[9-ethyl-7-methoxycarbazole-2-yl]9,9-dibutylfluorene with the phase behaviour of $i\ 268\ n\ 9\ 6g$ (from DSC: on 2nd cooling; heating rate: 10 K/min; under N_2)

The synthesis of such compounds was realized by an aryl-aryl coupling via a Suzuki cross coupling reaction of carbazole and fluorene moieties. It turned out that the use of 2-monoborolanilcarbazoles and 2,7-dibromfluorenes with palladium acetate and tris-(*o*-tolyl)-phosphine as catalyst system for the coupling reaction is a favourable method. Before the coupling reaction the methoxy-function was introduced in the 7-position of the carbazole (s. fig. 8.5). Ether cleavage made the synthesis to the reactive mesogene possible (s. fig. 8.6).

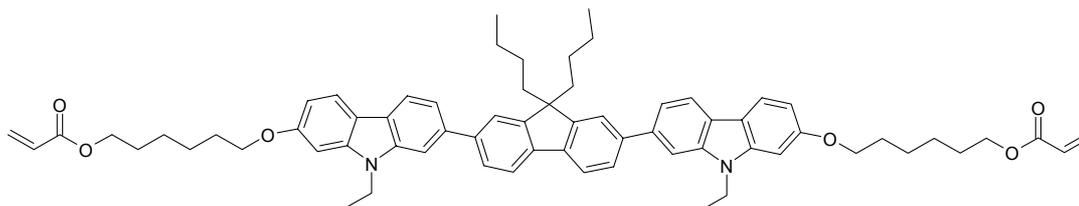


Fig. 8.6 Formula of a reactive mesogene with the phase behaviour $g\ 33\ n\ 120\ i$ (from DSC: 2nd heating; heating rate: 10 K/min; under N_2)

The phase behaviour of such trimers can be tailored by the variation of the alkyl groups in the 9-position of the respective fluorene and carbazole. The clearing enthalpies yield on the average approximately 1,4 kJ/mol. These are a factor of two larger than the clearing enthalpies of known pentamers based on fluorene.

With a series of Suzuki cross coupling reactions the synthesis of linear 2,7-linked pentamers with different sequences of fluorene and carbazole moieties (CFFFC and CFCFC) were performed. Such a pentamer, which requires a 10 step synthesis, is represented in fig. 8.7.

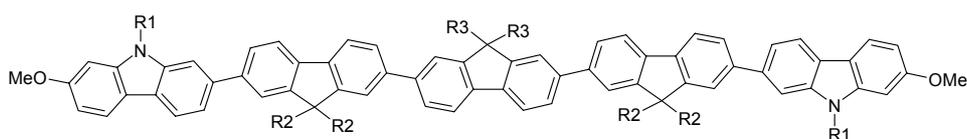


Fig. 8.7 Structure of a pentamer with the sequence CFFFC; for R1: methyl; R2: *n*-octyl; R3: *n*-butyl the phase behaviour yields to: $g\ 75\ n\ 230\ i$ (from DSC: 2nd heating; heating rate: 10 K/min; under N_2)

The clearing temperatures of such pentamers are located at least at 200°C and even partly above of the detectable range of 330°C. Thereby the width of the liquid crystalline phase of such compounds can reach more than 250°C. The clearing enthalpies of the pentamers are approx. 2,1 kJ/mol and clearly larger than those of the trimers, which suggests a more ordered liquid crystalline phase. All liquid crystalline phases were confirmed by means of polarization microscopy and assigned to be nematic.

The HOMO levels of the trimers were calculated to about -5.4 eV. The optical energy gaps of the trimers and the pentamers are 3.1 eV and 3.0 eV, respectively. According to their para-phenylene-like character such compounds show an intensive blue fluorescence.

N-arylated 3,6-linked tercarbazoles

Triphenylamine based compounds are well-known as efficient hole conductors, which possess high mobilities, even in the amorphous phase. Besides that such compounds can be processed from solution. For example aromatic amines together with a binder polymer can be used in laser printer or in photocopying machines as charge transport material. Such devices are extremely stable in air.

One goal was, to synthesize amorphous well-defined compounds on the basis of aromatic amines. As moieties *n*-arylated carbazoles were chosen. They can be understood as a more rigid analogue of a triphenylamine. The linkage in the 3 and 6-position of a carbazole is similar to a para-linkage of a triphenylamine.

N-arylation of a carbazole was carried out in a modified Goldberg reaction according to Buchwald. The conversion of a monoborolanyl-carbazole with Dibromcarbazolen via Suzuki cross coupling reaction yielded a 9,9',9''-Tris-(4-alkylphenyl)-[3,3';6',3'']-tercarbazole.

The structure of the molecule is represented in fig. 8.8.

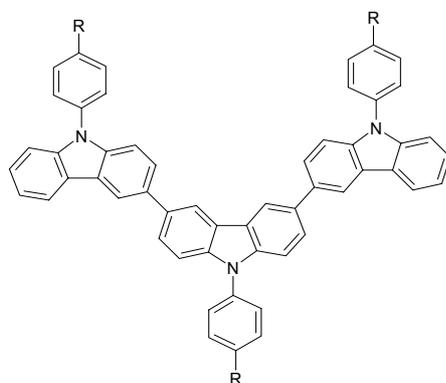


Fig. 8.8 Structure of a 3,6-linked tercarbazole (*R* = *n*-butyl, *t*-butyl)

Such tercarbazoles are thermally extremely stable (T_{dec} : 430°C) and possess stable amorphous phases with glass transition temperatures at 103°C (*n*-butyl-derivative) and 190°C (*t*-butyl-derivative), respectively.

Via cyclicvoltammetry three reversible oxidations and reductions can be observed, respectively. Their HOMO levels can be calculated to -5.2 eV, which is a little bit deeper than the corresponding *n*-alkylated 3,6-linked tercarbazole. Obviously, here the *n*-aryl group is not involved in the conjugation. The energy gap is calculated to 3,2 eV.

Star shaped molecules in organic light emitting diodes

Organic light emitting diodes (OLED), which exhibit a colour-true and an efficient blue electroluminescence, are still an issue of industrial research efforts.

A goal was to make organic light emitting diodes with a blue electroluminescence. In general OLEDs with a multi-layer-structure are by far more efficient than single-layer devices. Such multi-layer devices are mainly manufactured by evaporation processes. For this only low-molecular compounds can be used. A two-layer OLED on the basis of the aryl amine NPD and the star shaped triphenylbenzene derivative (TFPB) with the configuration (ITO/NPD/TFPB Bu/Ca) showed an onset of a blue electroluminescence at 3 V. The external quantum yield η_{ext} was more than one per cent.

The star shaped triphenylbenzene derivative (TFPB-Bu) acted here as an effective hole blocker. Thus the emission was forced to arise from the aryl amine NPD in the proximity of the interface of the two organic compounds. This effect, i.e. the emission from the hole conducting layer, was purposeful used in a further experiment. For this a star shaped triphenylamine derivative (TFPA) was used as hole conductor and also as emitter. The following hole blocking layer (TFPB) stops the hole current at the interface. A decrease of the hole blocking layer thickness and the additional employment of a typical electron conductor should lead to more efficient devices with a more favourable current-voltage characteristic. Evaporation of step-gradients of the appropriate star shaped compounds serves for the optimisation of the layer thicknesses.

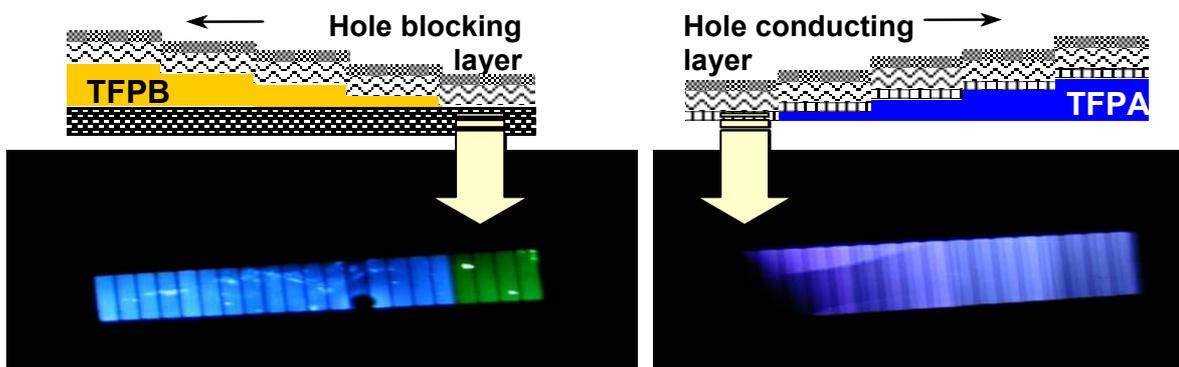


Fig. 8.9 Schematic representation of the device with step-gradients and the appropriate photographs of the electroluminescence of the individual sectors during operation; device configurations: left hand side (hole blocker gradient): TFPA-Et (70 nm) /TFPB-Bu (0-5-10-15-20 nm)/AlQ₃ (20 nm)/LiF (1nm); right hand side (hole conductor gradient): TFPA-Et (0-40-50-60-70 Nm) /TFPB-Bu (10 nm)/AlQ₃ (20 nm)/LiF (1nm)

Such combinatorial manufactured light emitting diodes show intensive blue electroluminescence. Without the hole blocker layer one does not receive the green electroluminescence of the electron conductor AlQ₃ and without the hole conductor no electroluminescence was observed as expected (fig. 8.9). The electroluminescence-spectra of the devices with the hole blocker showed that the emission arises exclusively from the TFPA. They are voltage-independent. A 5 nm thick hole blocking layer is sufficient in order to confine the hole current efficiently at the interface of TFPA and TFPB. The CIE coordinates were $x=0.154$ and $y=0.146$. This colour is well located in the blue range of the standard colour chart. The onset-voltages (at 0.1 cd/m²) are approx. 4-5V. The max. brightness's yield on the average ~400 cd/m². The max. power efficiencies are ~2 cd/A and the max. luminous efficiencies were cal-

culated to ~ 0.8 lm/W. The latter is only a factor five smaller than the best blue light emitting diodes of the Cambridge Display Technology company.

It remains noteworthy, that the current-voltage-characteristics of this devices are not ideal. Further experiments showed, that by further optimisation a clear efficiency increase can be expected.

Organic materials in organic transistors

In the framework of transistor investigations at Philips (Eindhoven) prefabricated transistor plates were coated with materials from this work. The majority of the compounds formed amorphous films. The substantial data were obtained from the transfer characteristics.

In general one observes currents in the range of a few pico-ampere at a small drain voltage and at a gate voltage of 0 V. Therefore all compounds possess a small conductivity and thus a high purity. By comparison of the transfer characteristics of different linear trimers some conclusions can be drawn. Thus it shows up that a ohmic contact of the HOMO levels of the compounds with the gold electrode is substantial for a transistor activity. Likewise insufficient film forming increases the onset-voltage and leads to low drain currents. Both can be avoided by the use of carbazole-moieties instead of fluorene and the right choice of the alkyl chain length. In the case of the liquid crystalline CFC[2-6,4,2-6]OC₁ (fig. 8.10) the mobility was determined to 6×10^{-5} cm²/Vs and the on/off ratio was calculated to $\sim 10^4$.

Furthermore these liquid crystalline trimers as well as the reactive mesogens were investigated at Merck (Southampton). It could be shown that the mobility μ_{FET} of such compounds is higher on hydrophobic surfaces rather than on hydrophilic surfaces. After annealing the substrates the mobility could be again increased. Thereby a mobility of $\sim 1 \times 10^{-4}$ cm²/Vs was reached.

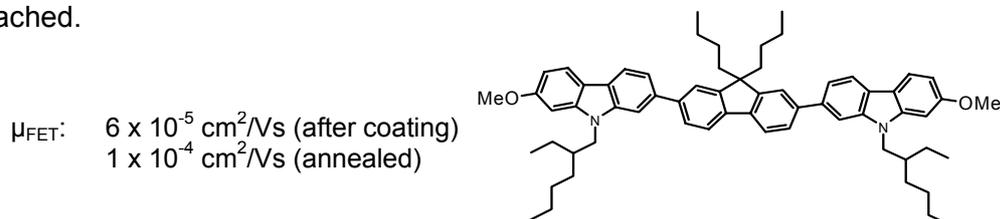


Fig. 8.10 Structure of the 2,7-Bis-[9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazole-2-yl]-9,9-dibutylfluorene (CFC[2-6,4,2-6]OC₁)

The low viscosity of nematic compounds leads to a fast and efficient orientation to a monodomain on rubbed polyimide-layers. Thereby dichroic ratios (in the absorption) of ~ 10 could be achieved without optimisation. Besides that the photochemical cross-linking of a reactive mesogen was demonstrated. Therefore a structuring of these compounds via photolithographic methods is in principle possible. However the mobility in such a cross-linked film decreases about one order of magnitude. This is ascribed to (side)reactions of the photoinitiators or of the reactive groups.

Besides the linear linked compounds the star shaped compounds were also investigated. Due to their topology film forming is more favourable compared to linear compounds. Then their onset voltages should mainly depend on their HOMO level. Compounds on the basis of triphenylamines show an onset of the current flow near 0V. Amorphous films of TFPA-Bu exhibit a mobility μ_{FET} of 1×10^{-4} cm²/Vs in not optimised devices. The same mobility can be achieved with TC(3)PA-EtHex after annealing (s. fig. 8.11). In the case of the TC(2)PA-EtHex the mobility could be determined to 6×10^{-4} cm²/Vs. On/off ratios vary between 10^4 to 10^5 .

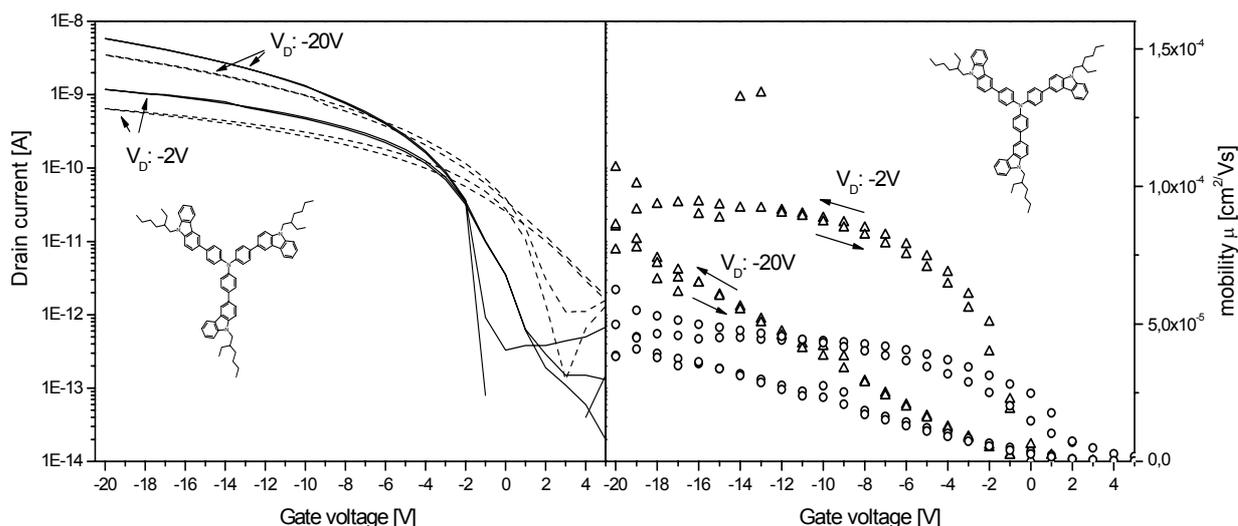


Fig. 8.11 Left: transfer characteristic of TC(3)PA-EtHex at drain voltages of -2V and -20V of the freshly prepared film (dotted line) and after annealing the sample in the vacuum (straight line); in each case forward of and backwards sweep are shown; right: the extracted mobilities (o: after coating; Δ : after annealing)

A substantial aspect during the measurement of the transistor characteristics is the occurrence of a hysteresis. Contrary to transistors on the basis of Thiophene derivatives all star shaped compounds on the basis of triphenylamine do not show a hysteresis. It was shown that triphenylamine derivatives possess a pronounced stability during storage on air. After a four-week storage the same transfer characteristics were received. Likewise it was shown using different charges of the star shaped molecules such transistors can be reproducibly manufactured.

It remains noteworthy, that in amorphous systems considerable transistor mobilities up to $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ were obtained. On/off ratios can reach about 10^4 - 10^5 . Such transistors show a high stability during storage in air (no irreversible degradation), a negligible hysteresis and they can be reproducibly manufactured. In principle such a transistor on the basis of amorphous materials would be interesting from industrial point of view. However it still requires a significant increase of the mobility in such amorphous systems, which will be possible with more optimised transistor structures as well as with new materials.

Besides that the conjugated reactive mesogene is an interesting starting point for the production of an integrated circuit by structuring of the active material itself. Advantageous is the comparatively easy structuring of nematics by a photochemical cross-linking reaction and the ease to orient them to a monodomain. A disadvantage is the loss of the mobility, which is ascribed to the cross-linking reaction. This circumstances is not clear yet. This may be improved by using different photoinitiators as well as different photo-cross-linkable groups. The typical planar arrangement of nematics is probably problematic. This leads to a rather unfavourable π - π -overlap concerning the source-drain-electrode arrangement in a transistor. Besides that the surface roughness of the rubbed polyimide-orientation-layers is rather unfavourable (interface: Insulator/semiconductor). For this photo-orientation-layers^[452, 453] could be used. These possess typically small surface roughness. An adjustable tilt-angle may lead to a more favourable π -electron-overlap of the nematics toward source-drain-electrodes and therefore to an improvement of the mobility.

9. Experimenteller Teil

9.1 Messgeräte und Hilfsmittel

FTIR-Spektroskopie	BIO-RAD Digilab FTS-40 (FTIR)
¹ H-NMR-Spektroskopie	BRUKER AC250 (250 MHz) BRUKER AC500 (500 MHz)
¹³ C-NMR-Spektroskopie	BRUKER AC250 (62.5 MHz) BRUKER AC500 (125.5 MHz)
Massenspektroskopie	FINNIGAN, MAT 8500, MAT 112 S, Varian, EI-Ioniesierung (70 eV), Direkteinlass
MALDI-TOF	BRUKER Reflex III mit highmass detektor
Analytische GPC	Oligomerenanlage HPLC-Pumpe: WATERS modell 510; Detektoren: UV-Detektor bei 254 nm (WATERS modell 486) und Differential RI-Detektor (WATERS modell 410); Säulenkombination: Vorsäule von PSS mit SDV-Gel (Länge: 5 cm; Durchmesser: 0,8 cm; Partikelgröße: 5 µm; Porengröße: 100 Å); Trennsäulen von PL mit PL-Gel (Länge: 2x60 cm; Durchmesser: 0,8 cm; Partikelgröße: 5 µm; Porengröße: 100 Å); Elutionsmittel: stab. THF bei einer Flussrate von 0,5 ml/min; Eichung mit Polystyrolstandards
	Polymerenanlage mit Salzzusatz HPLC-Pumpe: Spectra Series modell 1000; Detektoren: UV-Detektor bei 254 nm (WATERS modell 486) und Differential RI-Detektor (WATERS modell 410); Säulenkombination: Vorsäule von PSS mit SDV-Gel (Länge: 5 cm; Durchmesser: 0,8 cm; Partikelgröße: 5 µm; Porengröße 100 Å); Trennsäulen von PSS mit SDV-Gel (Länge: 4x30 cm; Durchmesser: 0,8 cm; Partikelgröße: 5 µm; Porengrößen: 10 ⁵ , 10 ⁴ , 10 ³ , 100 Å); Elutionsmittel: stab. THF mit 0.25 Gew.-% TBAB bei einer Flussrate von 0,5 ml/min; Eichung mit Polystyrolstandards
Säulenchromatographie	Kieselgel 60; Korngröße 63-200 µm, MERCK
Flashchromatographie	Kieselgel 60; Korngröße 40-63 µm; MERCK
Analytische Dünnschichtchromatographie	Polygram SIL G/UV ₂₅₄ Fertigfolien; 0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (MACHERY-NAGEL) Kieselgel 60 F ₂₅₄ , 20x20 cm, DC-Alufolien, MERCK Kieselgel 60 F ₂₅₄ , 20x20 cm, DC-Alufolien (reverse phase), MERCK
Präparative Dünnschichtchromatographie	Kieselgel 60 F ₂₅₄ , 2 mm, PSC-Platten 20x20 cm, MERCK
Präparative MPLC	BÜCHI MPLC System an Lichrospher Si 60 (Korngröße: 12

	µm) mit FOXY Fraktionssammler
Sublimation	LEYBOLD Turbotronik NT15/361, Combivac CM 31
Thermogravimetrie	NETSCH Simultane Thermoanalysenapparatur STA409C (Standardheizrate: 10 K/min)
DSC	PERKIN-ELMER DSC7 (Standardheizrate: 10 K/min)
Polarisationsmikroskopie	Auflichtmikroskope: LEITZ Laborlux 12-pol; NIKON Diaphot 300; Heiztische: METTLER FP82 mit METTLER FP80 Steuereinheit; LINKON Hotstage (unter N ₂)
Röntgenmessungen	HUBER Guinier Goniometer 600 mit HUBER Monochromator 611, Cu-Anode (Cu-K _α -Strahlung: 0.154 nm); HUBER HTL 9000 Tapping motor controller; HUBER HTC 9634 Temperature Controller
UV-Vis-Spektroskopie	HITACHI U-3000 Spectrophotometer
Fluoreszenzspektroskopie	SHIMADZU RF-5301 PC Spectrofluorometer
Cyclovoltammetrie	EG&G Princeton Applied research Potentiostat/Galvanostat Model 263 A
Spin-Coater	SIEMENS Coros OP15 mit CONVAK1001
Schichtdickenbestimmung	DEKTAK 3030 Step Profiler
Plasmabehandlung	ANATECH Ltd. Plasma Series SP100
Aufdampfanlage (A)	LEYBOLD So-Aufdampfanlage, mit LEYBOLD INFINICON Inc. Deposition Controller XTC/2, LEYBOLD INFINICON Deposition Monitor, XTM/2, Leybold AS 053, LEYBOLD Turbotronic NT20/Combivac CM31 ; Steuerung : Labview 4.0 TEXAS INSTRUMENTS
Glove Box zur Anlage (A) angeflanscht	MBRAUN Labmaster 130
Aufdampfanlage (B)	BALZERS So-Aufdampfanlage (PLS500), mit Effusionsquellen von MBE-Komponenten GmbH und SIGMA INSTRUMENTS SQS-242 Ver.3.00 (Aufdampfkontroller), SMD2 von ARUN MICROELECTRONICS LTD. (Stufenmotorkontroller), BALZER DUO 016B und TPM 520 (Vakuumpumpen)
Glove Box zur Anlage (B)	MBRAUN Labstar 50
Elektrolumineszenz- und Kennlinienbestimmung	KEITHLY 236 Source Measure Unit; HEWLETT PACKARD 16442A Test Fixture und HEWLETT PACKARD 4155A Semiconductor Parameter Analyser (zur Anlage A); MINOLTA Luminance Meter LS-100, GRUNDIG ELECTRONICS PN300 programmierbares Netzgerät, KEITHLY Model 2000 Multimeter (Anlage B)
CCD-Kamera	MINOLATA Chroma Meter CL-100
Molecular Modelling	MSI CERIOUS 3.5 (mit MOPAC, ZINDO und klassischer Force-Field Kalkulation)

9.2 Prozesstechnische Methoden

Substratvorbehandlung:

Darunter versteht man hier das penible Reinigen und Entfernen von anhaftenden An- und Organika, sowie von etwaigen Schmutzpartikeln von ITO-strukturierten Glassubstraten.

Dabei werden solche Substrate, deren Größe abhängig von den Substrathaltern der jeweiligen Aufdampfanlagen ist (Bsp.: Anlage (A): 20x20mm und 30x20mm und Anlage (B): 100x20mm) zunächst mechanisch mit Aceton gereinigt. Die anschließende weitere Reinigung der Substrate erfolgt im Ultraschallbad mit einer sukzessiven Abfolge von verschiedenen (hochreinen) Lösungsmitteln, wie beispielsweise $\text{H}_2\text{O} + \text{Tensid}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{reinst}}$ und Aceton für je ca. 15 min oder Isopropanol und Chloroform für je ca. 15 min. Gegebenfalls erfolgt ein Abspülen von verbleibenden Schmutzpartikeln im Isopropanoldampfbad oder Methylethylketondampfbad. Ein essentieller Schritt von solchen gereinigten Substraten ist das Aussetzen der ITO-strukturierten Gläser in einem Sauerstoffplasma für 20 min. Hierbei wird nicht nur mögliche verbliebene Organik zerstört, sondern auch das unstöchiometrische ITO weiter mit Sauerstoff gesättigt. Dadurch wird die Austrittsarbeit geändert, was häufig zu einer günstigeren Angleichung bzgl. des HOMO-Niveaus des Lochleiters führt.

Beschichtung – Herstellung dünner Filme aus Lösung

Die Herstellung dünner Filme wurde hier mittels Spincoating durchgeführt. Solche Filme waren v.a. für zwei Fälle notwendig. Zum einen zur Herstellung von der aktiven halbleitenden Schicht in organischen Transistoren und zum anderen zur Aufnahmen von Absorptions- und Photolumineszenzfilmspektren.

Im Falle der Transistoren wurden hierzu 10 mg Substanz in 10 ml Chloroform bzw. Methylenchlorid gelöst. Die Lösung auf das Transistorsubstrat aufgebracht und der Spincoater langsam auf 1500 U/min beschleunigt.

Im Falle der Filmspektren wurden typischerweise ~0.5-2 gew.-%ige Lösungen (zumeist THF bzw. Toluol) hergestellt. Typische Spincoatbedingungen lagen zwischen 1500-3000 U/min für ca. 60 sec.

Typische Filmschichtdicken ergaben sich nach Bestimmung mit dem Dektak zu ca. 50 nm.

Aufdampfen

Die Organika werden hierbei in Molybdänverdampferschiffchen (Anlage A) oder Effusionszellen (Anlage B) gefüllt. Die Metalle werden zunächst mechanisch von Oxiden befreit. Anschließend wird das Metall, wie die Salze (LiF), i.d.R. in Wolframheizwendel oder Verdampferschiffchen gegeben.

Nach Abpumpen der Aufdampfanlage (typisch: 10^{-6} mbar) werden die Verdampferquellen solange erhitzt bis an den Schwingquarzdetektoren ein konstanter Aufdampfstrom feststellbar ist. Eine typische Aufdampfrate für Organika ist 10 Å/s. Im Falle der TFPAs erwies sich allerdings eine niedrigere Aufdampfrate von ~1-2 Å/s als günstiger.

9.3 Chemikalien und Lösungsmittel

Als Schutzgas wurde Argon (Linde 4.8) verwendet, welches über Molekularsieb (3 Å) und über Kalium auf Aluminiumoxid nachgereinigt wurde.

Tetrahydrofuran wurde 12 Stunden über KOH erhitzt, abdestilliert, anschließend weitere 2-3 Tage über Kalium unter Rückfluss und Schutzgas gerührt und schließlich unter Schutzgas abdestilliert.

Methylenchlorid wurde unter Schutzgas über Calciumhydrid erhitzt, abdestilliert und unter Schutzgas gelagert.

Dimethylformamid wurde unter Schutzgas 12 Stunden über Calciumhydrid gerührt, im Vakuum abdestilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Toluol wurde einen Tag unter Rückfluss und Schutzgas über Natrium gerührt und unter Schutzgas abdestilliert.

Die weiteren Lösungsmittel, sowie sie nicht in hinreichender Reinheit oder wasserfrei erhältlich waren, wurden über 1,2 m lange Füllkörperkolonnen der Firma NORMAG fraktionierend destilliert.

Carbazol und 3,6-Dibromcarbazol wurden aus Ethanol umkristallisiert.

3,6-Dibrom-9-(2-ethylhexyl)carbazol, 2,7-Dibrom-9-(2-ethylhexyl)carbazol und 3-Brom-9-(2-ethylhexyl)carbazol wurde freundlicherweise von Jolita Ostrauskaite, 2-Bromcarbazol von Martin Sonntag und 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen von Chris Erdelen zur Verfügung gestellt.

Chlorhexylacrylat wurde von der Fa. BASF und Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) wurde von der Fa. Dow-Chemicals freundlicherweise zur Verfügung gestellt

Alle weiteren kommerziellen Chemikalien waren in ausreichend hoher Reinheit erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

9.4 Synthesen

9.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Alkylierung von 2-Brom- bzw. 2,7-Dibromfluoren zu 9,9-Dialkyl-2-brom- bzw. 9,9-Dialkyl-2,7-dibromfluoren

Hierzu wird eine 0,5-1 molare Lösung des entsprechenden Fluorens in DMSO gelöst und die Lösung mit Argon gesättigt. Unter kräftigen Rühren werden die Phasentransferkatalysatoren (Triethylbenzylammoniumchlorid/Tetra-n-butylammoniumchlorid : 1/1; 1 g PTKs/20 g Fluoren) sowie eine 50%ige NaOH-Lösung zugegeben (NaOH/DMSO : 1/2). Anschließend wird zu dem Zwei-Phasensystem die 4-8fache Menge des Alkylbromids zugetropft und über Nacht bei 60-100°C gerührt.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird solange Wasser zugegeben, bis sich eine Phase bildet. Diese wird mehrmals mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und im Vakuum eingeengt. DMSO und das überschüssige Alkylbromid werden unter Hochvakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird schließlich über eine Kieselgelsäule mit einem Hexan/Essigester gemisch chromatographiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Darstellung von Mono- und Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-arylenen

In einer wasserfreien Apparatur wird unter Schutzgas das Brom- bzw. Dibromarylen in absolutem THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird die 1,1fache Menge pro Bromgruppe einer n-Butyllithium-Lösung in Hexan so zugetropft, dass die Innentemperatur -60°C nicht überschreitet. Die Lösung wird für weitere 30 min bei -78°C gerührt und schließlich die 1,2fache Menge pro Bromgruppe an 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zugesetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf ca. -55°C . Nach erneutem Abkühlen lässt man schließlich das Reaktionsgemisch langsam über Nacht auftauen.

Die Lösung wird auf Wasser gegossen und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird zumeist säulenchromatographisch mit einem Hexan/Essigester gemisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3

Alkylierung von Carbazolen zu 9-Alkylcarbazol

Variante A:

Nach sorgfältigem Ausheizen und Begasen der Reaktionsgefäße wird die 1,5fache molare Menge an Natriumhydrid (bzgl. des Carbazols) in absolutem DMF suspendiert. Nach Abkühlen der Suspension auf 0°C wird das Carbazol portionsweise zugegeben und auf 50°C erhitzt. Anschließend wird die 2fache Menge an Alkyljodid zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 3 Stunden bei 50°C gerührt.

Die abgekühlte Lösung wird auf die 5fache Menge Eiswasser gegossen und der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert. Dieser kann zumeist aus Ethanol umkristallisiert oder säulenchromatographisch mit Hexan/Essigester gemischen aufgereinigt werden.

Variante B:

Zu einer Lösung des Carbazols in Aceton wird unter Schutzgas die 1,5-3fache molare Menge an gepulverten KOH, sowie des Alkylbromids gegeben. Nach der Zugabe von 2-4 mol% an Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator wird das Gemisch unter Rückfluss erhitzt. Die Vervollständigung der Reaktion wird mittels DC-Kontrolle verfolgt und ist nach 4-12 h abgeschlossen.

Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, auf Wasser gegeben und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Die weitere Aufreinigung erfolgt wie in Variante A beschrieben.

Variante C:

Zu einer 66%igen wässrigen KOH-Lösung wird eine Carbazollösung in Aceton gegeben. Anschließend gibt man bei Raumtemperatur den 1,5fachen Überschuss an Dimethylsulfat zum Reaktionsgemisch. Nach 5 min ist die vollständige Umsetzung erfolgt und die Lösung wird schließlich kurz auf 50°C erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgt analog Variante A.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4**Suzuki Kreuzkupplungsreaktion: Umsetzung von Mono-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-arylenen mit Di- oder Multibromarylenen**

Variante A:

In einer ausgeheizten Apparatur werden eine 0,1-0,2 molare Lösung von Monoborolanylarylen und der Bromkomponente in Toluol bzw. THF vorgelegt. Das molare Verhältnis beträgt hierbei zwischen 1,05-1,2 bezüglich der Bromatome. Zu dieser Lösung gibt man eine 2 molare Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 -Lösung (Toluol / 2m Na_2CO_3 : 3 / 2; Angabe bzgl. des Volumens) und 1-2 mol% Phasentransferkatalysatoren (Triethylbenzylammoniumchlorid/Tetra-n-butylammoniumchlorid). Durch mehrfaches Einfrieren und Auftauen werden zunächst Sauerstoffspuren aus der Reaktionslösung entfernt, so dass schließlich ~1 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysators zugegeben werden kann. Die Reaktionslösung wird von 12 Stunden bis zu 3 Tagen bis zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückfluss erhitzt.

Die abgekühlte Lösung wird auf Wasser gegeben und mehrmals mit Ether bzw. Methylenechlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Variante B:

In einer ausgeheizten Apparatur wird eine 0,1-0,2 molare Lösung von Monoborolanylarylen und der Bromkomponente in Toluol bzw. THF vorgelegt. Das molare Verhältnis beträgt hierbei zwischen 1,05-1,2 bezüglich der Bromatome. Zu dieser Lösung gibt man eine 2 molare Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 -Lösung (Toluol/2m Na_2CO_3 : 3/2; Angabe bzgl. des Volumens) und 1-2 mol% Phasentransferkatalysatoren (Triethylbenzylammoniumchlorid/Tetra-n-butylammoniumchlorid). Durch mehrfaches Einfrieren und Auftauen werden Sauerstoffspuren entfernt. Schließlich erfolgt die Zugabe von 2 mol% Palladiumacetat, sowie 6 mol% o-Tolylphosphin, welches in-situ das aktive Katalysatorsystem bildet. Die Reaktionslösung beträgt 1-2 Stunden bei 60°C.

Die Aufarbeitung erfolgt analog Variante A.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5**Suzuki Kreuzkupplungsreaktion: Umsetzung von Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-arylenen mit Monobromarylenen**

Variante A:

In einer ausgeheizten Apparatur wird eine 0,1-0,2 molare Lösung von Bisborolanylarylen und der Bromkomponente in Toluol bzw. THF vorgelegt. Das molare Verhältnis ist bezüglich der Bromatome äquivalent. Weiterführend erfolgt die Durchführung und Aufarbeitung analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 Variante A.

Variante B:

In einer ausgeheizten Apparatur wird eine 0,1-0,2 molare Lösung von Bisborolanylarylen und der Bromkomponente in Toluol bzw. THF vorgelegt. Das molare Verhältnis ist bezüglich der Bromatome äquivalent. Weiterführend erfolgt die Durchführung und Aufarbeitung analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 Variante B.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 6 **Methylaryletherspaltung mit Bortribromid**

Hierzu wird unter Schutzgas die Methylaryletherkomponente in absolutem Methylenchlorid gelöst und auf -78°C abgekühlt. Anschließend lässt man vorsichtig die 2fach molare Menge pro Methoxygruppe einer 1 molaren BBr_3 -Lösung in Methylenchlorid zutropfen. Die Reaktionslösung lässt man unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen.

Die Lösung wird auf Wasser gegossen und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert.

Die organischen Phasen werden mit wenig Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel eingeeengt. Die Rohprodukte können in Hexan/Essigester gemischen säulenchromatographisch aufgereinigt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 7 **Veretherung von Hydroxyarylenen mit Chlorhexylacrylat**

Zum Hydroxyarylen in DMF wird unter Schutzgas die 1,5fache Menge pro Hydroxygruppe an Chlorhexylacrylat sowie Natriumjodid und die 2fache Menge K_2CO_3 zugegeben. Nach Zugabe des Stabilisators 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol (BHT) wird die Reaktionsmischung für 12 h auf 80°C erhitzt.

Die abgekühlte Lösung wird auf Wasser gegossen, mit Essigester extrahiert, die organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird flashchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 **Bromierung von 9,9,9',9',9'',9''Hexa-alkyl[2,2';7',2'']terfluorenen**

Das Terfluoren wird unter Schutzgas in trockenen CHCl_3 gelöst und auf 0°C abgekühlt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge an FeCl_3 werden unter Kühlung und Lichtausschluss 2 Äquivalente Brom zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der Umsatz wird mit $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ verfolgt.

Die Lösung wird zweimal mit Na_2SO_3 und anschließend mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 9 **N-Arylierung von Carbazolen**

In einer Apparatur wird die 2,1fache Menge (bzgl. des Carbazols) an K_2CO_3 im Hochvakuum ausgeheizt. Unter Schutzgas wird 1 Äquivalent des Carbazols, sowie die 1,1-1,2fache molare Menge des Arylhalogenids in absoluten DMF und absoluten Toluol (2/1) vorgelegt. Nach Zugabe eines Äquivalents 1,2-trans-Diaminocyclohexan und 10 mol% CuI wird die Reaktionsmischung bei 120°C für 1-2 Tage erhitzt.

Das Gemisch wird zunächst heiß filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Das Filtrat wird über Alox N filtriert und mit THF nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird wiederum eingeeengt und der Rückstand in Wasser gefällt. Das Rohprodukt wird schließlich aus EtOH oder MeOH umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 10

Bromierung von N-Arylcarbazolen

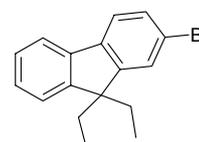
Hierzu wird das Carbazol unter Schutzgas in trockenen Pyridin aufgeschlämmt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend werden unter Kühlung 1 Äquivalent Brom (für 3-Bromcarbazole) bzw. 2 Äquivalente Brom (für 3,6-Dibromcarbazole) in Pyridin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und der Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Die Lösung wird in H₂O/HCl 3/1 eingerührt und der Niederschlag abfiltriert. Dieser wird in Essigester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, im Vakuum eingengt und aus EtOH umkristallisiert.

9.4.2 Synthese der Fluoren- und Carbazolbausteine

9.4.2.1 Synthese von mono- und bifunktionellen Fluorenen

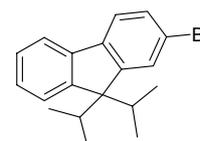
2-Brom-9,9-diethylfluoren



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 15/1	
Ansatz	10,0 g (0,041 mol)	2-Bromfluoren
	16,8 ml (0,226 mol)	Ethylbromid
	0,85 g	PTKs
	85 ml	DMSO
	50 ml	50%ige NaOH
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 2960, 2910, 2874, 2847, 1440, 1405, 1375, 1256, 1130, 109, 1003, 932, 874, 818, 781, 764, 731	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.32 (t, 6H), 2.00 (q, 4H), 7.28-7.35 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.41-7.47 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.55 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.66 (C _{Ar} H, m, 1H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 8.4 (2C _{Alk}), 32.6 (2C _{Alk}), 56.4, 119.7, 121.7(2 C _{Ar}), 122.9, 126.2, 127.0, 127.4, 129.9, 140.4, 140.5, 149.4, 152.1	
MS (m/z in %):	300/302 [M ⁺ (40)], 271/273(45), 192(100)	
Ausbeute	11,89 g (97%) als weiße Kristalle	

2-Brom-9,9-diisopropylfluoren

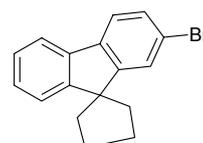


Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 15/1	
Ansatz	10,0 g (0,041 mol)	2-Bromfluoren
	16,8 ml (0,226 mol)	2-Brompropan
	0,85 g	PTKs
	85 ml	DMSO

	50 ml	50%ige NaOH
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3058, 3027, 3960, 2929, 2870, 1599, 1566, 1461, 1441, 1382, 1261, 1065, 1006, 827, 780, 747	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.62 (d, 12H), 2.43 (septet, 2H), 7.15-7.24 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.29-7.32 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.36 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.45-7.48 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.55-7.59 (C _{Ar} H, m, 1H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 18.1 (2C _{Alk}), 18.2 (2C _{Alk}), 33.4 (2C _{Alk}), 62.0, 119.8, 121.0(2 C _{Ar}), 124.6, 127.3, 127.5, 127.8, 130.0, 141.1, 141.3, 149.4, 151.9	
Ausbeute	10,4 g (77%) als weißer kristalliner Feststoff	

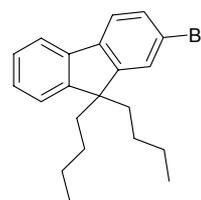
Spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2-brom



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan	
Ansatz	15,0 g (61,2 mmol)	2-Bromfluoren
	7,22 ml (61,2 mmol)	1,4-Dibrombutan
	0,85 g	PTKs
	300 ml	DMSO
	100 ml	50%ige NaOH
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3055, 2951, 2871, 1440, 1401, 1264, 1216, 1106, 1063, 1006, 973, 878, 831, 778, 757, 731	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 2.00-2.12 (m, 8H), 7.25-7.33 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.35-7.44 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.52 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.53 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.62 (C _{Ar} H, m, 1H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 27.3 (2C _{Alk}), 40.1 (2C _{Alk}), 58.1, 120.0, 121.3, 121.5, 123.3, 126.7, 127.3, 128.3, 130.1, 138.8, 138.9, 154.3, 156.8	
MS (m/z in %):	298/300 [M ⁺ (97)], 256/258(65), 219(100), 189/191(95), 174/176(68)	
Ausbeute	13,77 g (77%) als weiße Kristalle	

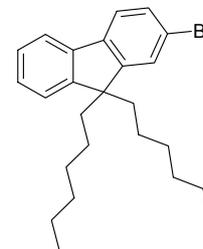
2-Brom-9,9-dibutylfluoren



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan	
Ansatz	15,0 g (0,061 mol)	2-Bromfluoren
	32,9 ml (0,306 mol)	Butylbromid
	1,2 g	PTKs
	127 ml	DMSO
	75 ml	50%ige NaOH
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 3024, 2951, 2927, 2857, 1466, 1443, 1263, 1133, 1058, 1003, 894, 819, 771, 734	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.55 (quintet, 4H), 0.67 (t, 6H), 1.03 (sextet, 4H), 1.91/1.97 (H _A /H _B : 2dt, 4H), 7.31-7.35 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.42-7.46 (C _{Ar} H, m, 2H),	

	7.55 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.63 (C _{Ar} H, m, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.8 (2C _{Alk}), 23.0 (2C _{Alk}), 25.9 (2C _{Alk}), 40.1 (2C _{Alk}), 55.3, 119.7, 120.9, 121.0, 122.9, 126.2, 126.9, 127.4, 129.9, 140.0, 140.1, 150.3, 152.9
Ausbeute	19,9 g (91%) als weißes Pulver

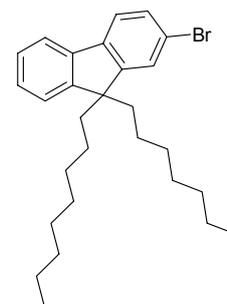
2- Brom-9,9-dihexylfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan	
Ansatz	15,0 g (0,061 mol)	2-Bromfluoren
	43,0 ml (0,306 mol)	Hexylbromid
	1,2 g	PTKs
	127 ml	DMSO
	75 ml	50%ige NaOH

Charakterisierung

IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3063, 3024, 2954, 2928, 2856, 1599, 1569, 1465, 1442, 1405, 1377, 1132, 1062, 1004, 876, 821, 774, 737
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.55 (quintet, 4H), 0.67 (t, 6H), 1.00-1.21 (m, 12H), 1.91/1.98 (H _A /H _B : 2dt, 4H), 7.30-7.35 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.42-7.47 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.54 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.67 (C _{Ar} H, m, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.0 (2C _{Alk}), 22.6 (2C _{Alk}), 23.6 (2C _{Alk}), 29.6 (2C _{Alk}), 31.5 (2C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 55.3, 119.7, 120.9, 121.0, 122,9, 126.1, 126.9, 127.4, 129.9, 140.0, 140.1, 150.3, 153.0
Ausbeute	23,55 g (93%) als farbloses Öl

2- Brom-9,9-dioctylfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

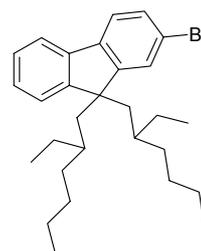
Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 50/1	
Ansatz	25,0 g (0,102 mol)	2-Bromfluoren
	97,0 ml (0,561 mol)	Octylbromid
	1,5 g	PTKs
	120 ml	DMSO
	60 ml	50%ige NaOH

Charakterisierung

IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3062, 3023, 2954, 2926, 2854, 1599, 1569, 1465, 1442, 1405, 1376, 1262, 1132, 1063, 1005, 876, 821, 774, 738
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.59 (quintet, 4H), 0.85 (t, 6H), 1.08-1.22 (m, 20H), 1.88/1.96 (H _A /H _B : 2dt, 4H), 7.30-7.34 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.42-7.45 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.55 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.65 (C _{Ar} H, m, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.1 (2C _{Alk}), 22.6 (2C _{Alk}), 23.7 (2C _{Alk}), 29.2 (4C _{Alk}), 29.9 (2C _{Alk}), 31.8 (2C _{Alk}), 40.2 (2C _{Alk}), 55.3, 119.7, 121.0 (2C _{Ar}), 122.8, 126.1, 126.9, 127.4, 129.9, 140.0, 140.1, 150.3, 152.9

Ausbeute 46,57 g (97%) als farbloses Öl

2-Brom-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 50/1		
Ansatz	15,0 g (0,061 mol)	2-Bromfluoren	
	54,4 ml (0,306 mol)	(2-Ethylhexyl)bromid	
	1,2 g	PTKs	
	127 ml	DMSO	
	75 ml	50%ige NaOH	

Charakterisierung

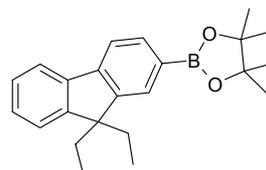
IR (NaCl) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3063, 3023, 2958, 2925, 2871, 2858, 1600, 1569, 1458, 1443, 1407, 1378, 1260, 1063, 1005, 878, 820, 802, 772, 738

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.44-0.56 (m, 8H), 0.65-1.00 (m, 22H), 1.91/1.98 (H_A/H_B: 2dd, 4H), 7.23-7.38 (C_{Ar}H, m, 3H), 7.43 (C_{Ar}H, dd, 1H), 7.49 (C_{Ar}H, m, 1H), 7.54 (C_{Ar}H, d, 1H), 7.65 (C_{Ar}H, m, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): Diastereomergemisch: 10.2/10.3 (2C_{Alk}), 13.96/14.02 (2C_{Alk}), 22.6/22.7 (2C_{Alk}), 26.9/27.1 (2C_{Alk}), 28.0/28.1 (2C_{Alk}), 33.6 (2C_{Alk}), 34.6 (2C_{Alk}), 44.4/44.5 (2C_{Alk}), 55.1, 119.6, 120.4/120.3, 120.9, 124.0/124.1, 126.86/126.92, 127.2/127.3/127.4 (2C_{Ar}), 129.8, 140.1, 140.2, 149.9/150.0, 152.8

Ausbeute 28,05 g (98%) als farbloses Öl

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diethylfluoren



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 10/1		
Ansatz	8,00 g (26,56 mmol)	2-Brom-9,9-diethylfluoren	
	11,7 ml (29,21 mmol)	2,5 m BuLi in Hexanfraktion	
	6,50 ml (31,87 mmol)	2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan	
	100 ml	THF abs.	

Charakterisierung

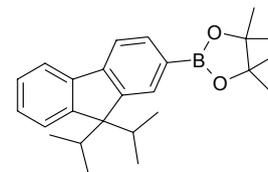
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3064, 3038, 2999, 2963, 2926, 2875, 2850, 1608, 1456, 1418, 1356, 1141, 962, 858, 841, 831

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.29 (t, 6H), 1.38 (s, 12H), 2.05/2.06 (H_A/H_B, dt, 4H), 7.31-7.34 (C_{Ar}H, m, 3H), 7.69 (C_{Ar}H, d, 1H), 7.71 (C_{Ar}H, m, 1H), 7.73 (C_{Ar}H, d, 1H), 7.79 (C_{Ar}H, dd, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.5 (2C_{Alk}), 24.9 (4C_{Alk}), 32.6 (2C_{Alk}), 56.1, 83.7 (2C-O), 118.9, 120.0, 122.9, 126.7, 127.5, ~128.0 (br, C_{Ar}-B), 128.9, 133.7, 141.3, 144.5, 149.0, 152.4

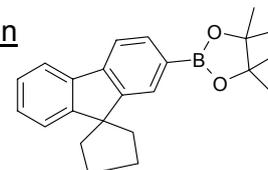
MS (m/z in %): 348 [M⁺(75)], 319(100), 101(55)

Ausbeute 7,3 g (79%) als weißer Feststoff

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diisopropylfluoren

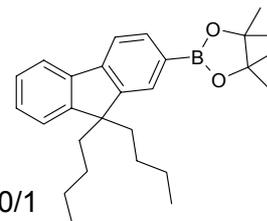
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 20/1
Ansatz	10,0 g (33,4 mmol) 2-Brom-9,9-diisopropylfluoren
	4,0 ml (40,0 mmol) 10 m BuLi in Hexanfraktion
	8,18 ml (40,0 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	100 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3067, 2974, 2875, 1609, 1570, 1465, 1413, 1355, 1312, 1264, 1142, 963, 857, 750, 737
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.66 (m, 12H), 1.33 (s, 12H), 2.55 (septet, 2H), 7.22-7.31 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.37 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.64 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.67 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.76 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.79 (C _{Ar} H, m, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 18.2 (2C _{Alk}), 18.4 (2C _{Alk}), 25.3 (4C _{Alk}), 33.3 (2C _{Alk}), 61.6, 84.0 (2C-O), 119.0, 120.2, 124.6, 127.0, 127.5, (n.d., C _{Ar} -B), 130.7, 134.0, 142.0, 145.1, 148.9, 150.4
Ausbeute	8,65 g (69%) als weißer Feststoff

Spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan

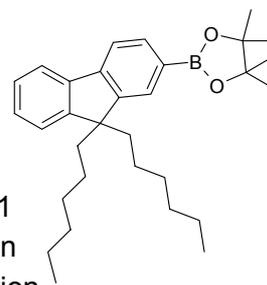
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 20/1; Umkristallisation aus Hexan/Essigester
Ansatz	10,0 g (33,4 mmol) Spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-brom
	4,0 ml (40,0 mmol) 10 m BuLi in Hexanfraktion
	8,18 ml (40,0 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	100 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3051, 3041, 2994, 2978, 2950, 2867, 1609, 1570, 1453, 1355, 1319, 1266, 1142, 1080, 963, 868, 848, 837, 761, 740
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 1.36 (s, 12H), 2.00-2.18 (m, 8H), 7.27-7.34 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.43 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.68-7.75 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.80 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.86 (C _{Ar} H, s, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 25.3 (4C _{Alk}), 27.4 (2C _{Alk}), 40.0 (2C _{Alk}), 58.0, 84.1 (2C-O), 119.3, 120.4, 123.4, 127.1, ~128.0 (br., C _{Ar} -B), 128.4, 129.3, 134.0, 139.6, 142.9, 153.7, 155.6
Ausbeute	7,13 g (62%) als weißer Feststoff

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren

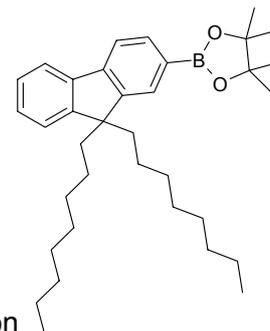
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 20/1
Ansatz	7,89 g (22,11 mmol) 2-Brom-9,9-dibutylfluoren 10,6 ml (26,53 mmol) 2,5 m BuLi in Hexanfraktion 5,4 ml (26,53 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 75 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3031, 2964, 2928, 1611, 1419, 1357, 1145, 741
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.52 (d-quintet, 4H), 0.65 (t, 6H), 1.05 (sextet, 12H), 1.39 (s, 12H), 2.02/1.95 (H _A /H _B : 2dt, 4H), 7.27-7.37 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.70 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.72 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.74 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.81 (C _{Ar} H, dd, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.8 (2C _{Alk}), 23.0 (2C _{Alk}), 24.9 (4C _{Alk}), 25.9 (2C _{Alk}), 40.1 (2C _{Alk}), 55.0, 83.7 (2C-O), 118.9, 120.1, 122.9, 126.6, 127.5, ~128.0 (br, C _{Ar} -B), 128.8, 133.7, 140.9, 144.1, 149.8, 151.3
Ausbeute	6,2 g (72%) als weißer Feststoff

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren

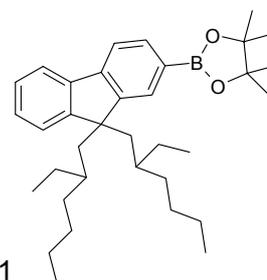
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 20/1
Ansatz	12,0 g (29,02 mmol) 2-Brom-9,9-dihexylfluoren 13,9 ml (34,83 mmol) 2,5 m BuLi in Hexanfraktion 7,10 ml (34,83 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 100 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3051, 2977, 2955, 2927, 2857, 1610, 1570, 1456, 1417, 1354, 1145, 1080, 963, 850, 741
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.60 (quintet, 4H), 0.75 (t, 6H), 1.00-1.13 (m, 12H), 1.38 (s, 12H), 2.01/1.94 (H _A /H _B : 2dt, 4H), 7.27-7.36 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.70 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.72 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.75 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.81 (C _{Ar} H, dd, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.9 (2C _{Alk}), 22.6 (2C _{Alk}), 23.6 (2C _{Alk}), 24.9 (4C _{Alk}), 29.6 (2C _{Alk}), 31.5 (2C _{Alk}), 40.2 (2C _{Alk}), 55.1, 83.7 (2C-O), 118.9, 120.1, 122.9, 126.6, 127.4, ~128.0 (br, C _{Ar} -B), 128.8, 133.7, 140.9, 144.1, 149.9, 151.3
Ausbeute	9,96 g (75%) als farbloses Öl

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 40/1
Ansatz	30,0 g (63,89 mmol) 2-Brom-9,9-dioctylfluoren 46,0 ml (73,5 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion 15,6 ml (76,67 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 250 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3052, 2956, 2924, 2857, 1610, 1569, 1457, 1417, 1355, 1271, 1145, 1081, 963, 869, 742
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.58 (m, 4H), 0.81 (t, 6H), 1.02-1.21 (m, 20H), 1.38 (s, 12H), 2.00/1.94 (H _A /H _B : 2dt, 4H), 7.29-7.36 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.68 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.72 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.74 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.80 (C _{Ar} H, dd, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.1 (2C _{Alk}), 22.6 (2C _{Alk}), 23.6 (2C _{Alk}), 24.8 (2C _{Alk}), 24.9 (4C _{Alk}), 29.2 (2C _{Alk}), 30.0 (2C _{Alk}), 31.8 (2C _{Alk}), 40.2 (2C _{Alk}), 55.1, 83.7 (2C-O), 118.9, 120.1, 122.9, 126.6, 127.5, n.d. (br, C _{Ar} -B), 128.8, 133.7, 140.9, 144.1, 149.9, 151.3
Ausbeute	27,94 g (85%) als farbloses Öl

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-(2-ethylhexyl)fluoren

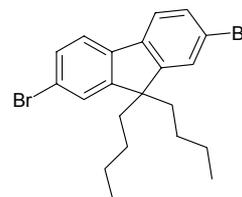
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 40/1
Ansatz	15,0 g (29,03 mmol) 2-Brom-9,9-di-(2-ethylhexyl)fluoren 13,9 ml (34,84 mmol) 2,5 m BuLi in Hexanfraktion 7,11 ml (34,84 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 100 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3052 295, 2925, 2871, 2857, 1610, 1570, 1458, 1417, 1355, 1146, 1081, 963, 869, 742
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.40-0.52 (m, 8H), 0.61-0.95 (m, 22H), 1.36 (s, 12H), 1.89-2.06 (m, 4H), 7.25-7.32 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.36 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.66-7.72 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.77-7.84 (C _{Ar} H, m, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomeregemisch: 10.1/10.4 (2C _{Alk}), 14.0/14.1 (2C _{Alk}), 22.7 (2C _{Alk}), 24.8 (4C _{Alk}), 26.8/27.3 (2C _{Alk}), 27.8/28.2 (2C _{Alk}), 33.5/33.7 (2C _{Alk}), 34.56/34.61 (2C _{Alk}), 44.1/44.4 (2C _{Alk}), 55.77/54.83, 83.5 (2C-O), 118.8, 120.0, 124.1/124.2, 126.63/126.9, 126.8, n.d. (br, C _{Ar} -B), 130.31/130.37, 133.5, 141.1/141.2, 144.17/144.23, 149.5/149.6,

Ausbeute 150.9/151.1
13,43 g (81%) als farbloses Öl

2,7-Dibrom-9,9-dibutylfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1



Aufreinigung Säulenchromatographie in Hexan
Ansatz 20,0 g (61,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren
26,5 ml (0,247 mol) Butylbromid
1,1 g PTKs
100 ml DMSO
50 ml 50%ige NaOH

Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3057, 2954, 2937, 2869, 2858, 1596, 1569, 1447, 1414, 1258, 1057, 1005, 812

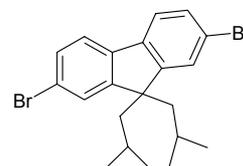
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.57 (m, 4H), 0.69 (t, 6H), 1.09 (sextet, 4H), 1.90/1.94 (H_A/H_B: 2dt, 4H), 7.44 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.46 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.53 (C_{Ar}H, d, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 13.8 (2C_{Alk}), 22.9 (2C_{Alk}), 25.8 (2C_{Alk}), 40.0 (2C_{Alk}), 55.6, 121.1 (2C_{Ar}), 121.5 (2C_{Ar}), 126.2 (2C_{Ar}), 130.2 (2C_{Ar}), 139.1 (2C_{Ar}), 152.6 (2C_{Ar})

Ausbeute 26,53 g (98%) als farblose Kristalle

2,7-Dibrom-9,9-diisobutylfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1



Aufreinigung Säulenchromatographie in Hexan
Ansatz 20,0 g (61,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren
26,8 ml (0,247 mol) Isobutylbromid (1-Brom-2-methylpropan)
1,0 g PTKs
100 ml DMSO
50 ml 50%ige NaOH

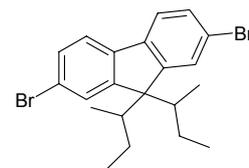
Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3069, 3050, 2963, 2950, 2864, 1596, 1569, 1460, 1447, 1416, 1382, 1293, 1241, 1179, 1058, 1005, 963, 878, 808, 791, 753

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.38 (d, 12H), 0.86 (nonet, 2H), 1.91 (d, 4H), 7.46 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.47 (C_{Ar}H, m, 2H), 7.53 (C_{Ar}H, dd, 2H)

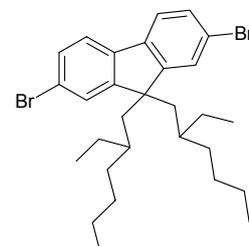
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 24.4 (4C_{Alk}), 24.6 (2C_{Alk}), 50.1 (2C_{Alk}), 55.2, 121.1 (2C_{Ar}), 121.2 (2C_{Ar}), 127.0 (2C_{Ar}), 130.2 (2C_{Ar}), 139.1 (2C_{Ar}), 152.5 (2C_{Ar})

Ausbeute 26,61 g (99%) als farblose Kristalle

2,7-Dibrom-9,9-di-(1-methylpropyl)-fluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan und Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	20,0 g (61,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren
	27,0 ml (0,247 mol) sec-Butylbromid (2-Brombutan)
	1,0 g PTKs
	100 ml DMSO
	50 ml 50%ige NaOH
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3070, 2958, 2929, 2873, 1594, 1567, 1458, 1447, 1380, 1247, 1061, 1004, 875, 811
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.69 (dd, 6H), 0.76-0.84 (m, 8H), 1.21 (C _{HA} , m, 2H), 2.17 (m, 2H), 7.45 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.48-7.50 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.52 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 13.10/13.18, 13.99/14.12, 24.19/24.41 (4C _{Alk}), 62.92/62.95, 121.10/121.19 (2C _{Ar}), 121.56/121.60 (2C _{Ar}), 127.67/127.75 (2C _{Ar}), 130.37/130.45 (2C _{Ar}), 139.94/140.42 (2C _{Ar}), 151.99/152.46 (2C _{Ar})
Ausbeute	15,83 g (59%) als farblose Kristalle

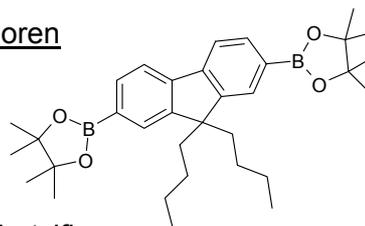
2,7-Dibrom-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 1

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 50/1
Ansatz	20,0 g (61,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren
	60,0 ml (0,340 mol) (2-Ethylhexyl)bromid
	1,0 g PTKs
	80 ml DMSO
	40 ml 50%ige NaOH
Charakterisierung	
IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3066, 2956, 2924, 2871, 2857, 1597, 1571, 1449, 1417, 1398, 1378, 1168, 1061, 1005, 879, 808
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.43-0.57 (m, 8H), 0.66-0.97 (m, 22H), 1.90/1.96 (H _A /H _B : 2dd, 4H), 7.44 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.48-7.53 (C _{Ar} H, m, 4H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 10.66/10.67 (2C _{Alk}), 14.4 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 27.42/27.45 (2C _{Alk}), 28.38/28.41 (2C _{Alk}), 33.95/33.99 (2C _{Alk}), 35.1 (2C _{Alk}), 44.7 (2C _{Alk}), 55.7, 121.25/121.30/121.33/121.40 (4C _{Ar}), 127.67/127.76 (2C _{Ar}), 130.4 (2C _{Ar}), 139.5 (2C _{Ar}), 152.70/152.76 (2C _{Ar})
Ausbeute	33,8 g (quantitativ) als farblose Flüssigkeit

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren

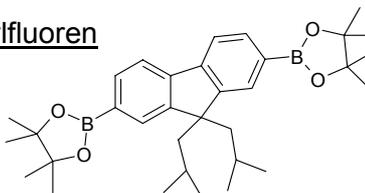
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2



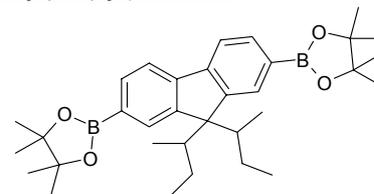
Aufreinigung	Umkristallisation aus Hexan/Essigester
Ansatz	8,72 g (0,02 mol) 2,7-Dibrom-9,9-dibutylfluoren
	26,0 ml (0,042 mol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	9,0 ml (0,044 mol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	120 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3060, 2977, 2959, 2929, 2873, 1608, 1575, 1474, 1425, 1349, 1266, 1145, 1113, 1079, 959, 853, 826, 758
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.52 (m, 4H), 0.63 (t, 6H), 1.05 (sextet, 4H), 1.39 (s, 24H), 2.01 (m, 4H), 7.73 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.74 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.77 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.2 (2C _{Alk}), 23.4 (2C _{Alk}), 25.3 (8C _{Alk}), 26.2 (2C _{Alk}), 40.4 (2C _{Alk}), 55.5, 84.1 (4C-O), 119.8, ~128 (br, C _{Ar} -B), 129.3, 134.0, 144.3, 150.8
Ausbeute	7,76 g (73%) als weiße Kristalle

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diisobutylfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

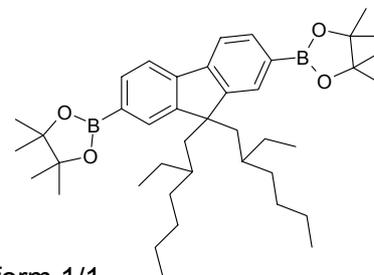


Aufreinigung	Säulenchromatographie in Toluol
Ansatz	8,72 g (0,02 mol) 2,7-Dibrom-9,9-diisobutylfluoren
	26,0 ml (0,042 mol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	9,0 ml (0,044 mol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	120 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 2979, 2951, 2905, 2866, 1608, 1574, 1474, 1426, 1349, 1309, 1270, 1143, 1079, 961, 865, 845, 828, 762
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.32 (d, 12H), 0.85 (nonet, 2H), 1.38 (s, 24H), 2.01 (d, 4H), 7.73 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.78 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.80 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 24.8 (4C _{Alk}), 25.0 (2C _{Alk}), 25.3 (8C _{Alk}), 50.3 (2C _{Alk}), 55.1, 84.1 (4C-O), 119.8, ~128 (br, C _{Ar} -B), 130.2, 134.0, 144.3, 150.8
Ausbeute	7,27 g (68%) als weißer kristalliner Feststoff

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-(1-methylpropyl)-fluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Umkristallisation aus Hexan
Ansatz	8,72 g (0,02 mol) 2,7-Dibrom-9,9-di-(1-methylpropyl)-fluoren
	26,0 ml (0,042 mol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	9,0 ml (0,044 mol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	120 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3011, 2977, 2933, 2882, 1603, 1474, 1419, 1349, 1308, 1273, 1144, 1082, 965, 859, 830, 744
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.65 (dd, 6H), 0.79 (d, 6H), 0.81 (C _{HA-HB} , m, 2H), 1.35 (C _{HA-HB} , m, 2H), 1.37 (s, 24H), 2.30 (m, 2H), 7.71 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.78 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.80 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 13.21/13.26 (2C _{Alk}), 14.18/14.31 (2C _{Alk}), 24.30/24.52 (2C _{Alk}), 25.3 (8C _{Alk}), 40.16/40.29 (2C _{Alk}), 62.33/62.40, 84.1 (4C-O), 119.32/119.50, ~128 (br, C _{Ar} -B), 130.49/130.62, 133.86/133.90, 144.75/144.97, 150.17/150.42
MS (m/z in %):	530 [M ⁺ (19)], 473 (92), 303 (67), 83 (100)
GPC	Mp: 570 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 29,66 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	7,91 g (75%) als weißer Feststoff

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren

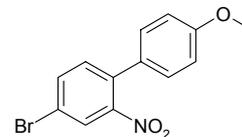
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Chloroform 1/1
Ansatz	10,35 g (18,87 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
	24,8 ml (39,63 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	8,5 ml (41,52 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	100 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3030, 2958, 2925, 2872, 2857, 1607, 1575, 1474, 1426, 1379, 1349, 1309, 1268, 1144, 1080, 962, 867, 846, 825, 757
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.45-0.51 (m, 8H), 0.65-0.85 (m, 22H), 1.36 (s, 24H), 2.01 (d, 4H), 7.70 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.77-7.85 (C _{Ar} H, m, 4H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 10.7 (2C _{Alk}), 14.4 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 25.2/25.3 (8C _{Alk}), 27.6 (2C _{Alk}), 28.3 (2C _{Alk}), 33.87/33.90 (2C _{Alk}), 35.0 (2C _{Alk}), 44.4 (2C _{Alk}), 55.1, 83.9 (4C-O), 119.6, ~127 (br, C _{Ar} -B), 130.80/130.86, 133.9, 144.35/144.37, 150.53/150.56

GPC Mp: 700 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 29,00 ml (Oligomerenanlage)
 Ausbeute 9,15 g (75%) als zähes Glas, das langsam kristallisiert

9.4.2.2 Synthese der Carbazolbausteine

4-Brom-4'-methoxy-2-nitro-biphenyl



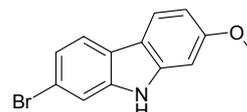
Hierzu wird 100 g Cu-Pulver in einer 10 gew.-% EDTA-Lösung dispergiert und über Nacht heftig gerührt. Die Lösung wird in einer Schutzgasfritte abfiltriert und das aktivierte Cu mehrmals mit trockenem Methanol gewaschen bis die blaue Farbe der Lösung verschwindet. Das Cu wird im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird unter Schutzgas 66,8 g (0,238 mol) 2,5-Dibromnitrobenzol, 66,8 g (0,285 mol) 4-Iodanisol und das Kupfer mit einem KGP-Rührer vermengt und für 3 Stunden auf 175°C erhitzt.

Man lässt die Reaktionslösung auf 100°C abkühlen und gießt diese vorsichtig in 700 ml CHCl₃. Die Suspension wird über Nacht vollständig unter heftiges Rühren aufgeschlämmt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird eingengt und das Rohprodukt aus EtOH umkristallisiert.

Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3082, 3058, 2970, 2923, 2837, 1612, 1530, 1519, 1472, 1457, 1352, 1243, 1181, 1034, 1014, 998, 897, 828
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.84 (s, 3H), 6.95 (H_{AA'}, 2H), 7.23 (H_{XX'}, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.71 (C_{Ar}H, dd, 1H), 7.95 (C_{Ar}H, d, 1H)
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 55.9 (C-O), 114.9 (2C_{Ar}), 121.3, 127.4, 128.9, 129.6 (2C_{Ar}), 144.7, 135.3, 135.7, 150.2, 160.5
 Ausbeute 43,6 g (59%) als gelbe Nadeln

2-Brom-7-methoxy-carbazol



Hierzu werden 43,6 g (0,142 mol) 4-Brom-4'-methoxy-2-nitro-biphenyl mit 97,2 ml (0,567 mol) Triethylphosphit versetzt und für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Phosphit wird im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Ethanol im Ultraschalbad aufgeschlämmt. Der weiße Feststoff wird abfiltriert, das Lösungsmittel wieder eingengt und die Prozedur mehrfach wiederholt. Schließlich wird der Feststoff in ca. 400 ml EtOH unter Rückfluss aufgeschlämmt und solange mit Toluol versetzt bis sich eine klare Lösung ergibt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert.

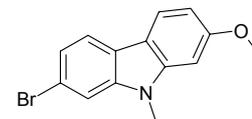
Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3394, 3041, 2968, 2925, 1625, 1605, 1502, 1457, 1439, 1305, 1277, 1220, 1162, 1055, 1031, 941, 858, 824, 804.
¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 3.83 (O-C_{Alk}; s, 3H), 6.78 (C_{Ar}H, dd, 1H), 6.98 (C_{Ar}H, d, 1H), 7.23 (C_{Ar}H, dd, 1H), 7.58 (C_{Ar}H, d, 1H), 7.92 (C_{Ar}H, d, 1H), 7.96 (C_{Ar}H, d, 1H), 11.23 (NH, s, 1H)
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 55.6 (O-C_{Alk}), 95.0, 108.7, 113.5, 115.9, 117.0, 121.2, 121.5, 121.6, 122.2, 141.0, 141.7, 159.2
 Ausbeute 31.0 g (79%) als weiß schimmernde Plättchen, die sich schnell an der

Luft verfärben

2-Brom-7-methoxy-9-methylcarbazol

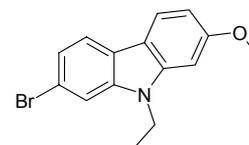
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 3 Variante C



Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	2,00 g (7,24 mmol) 2-Brom-7-methoxy-carbazol 1,71 ml (18,1 mmol) Dimethylsulfat 8 ml 66%ige KOH 60 ml Aceton
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3031, 2997, 2929, 2833, 1631, 1596, 1463, 1413, 1240, 1208, 1059, 1050, 937, 808, 786
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 3.81 (N-C _{Alk} ; s, 3H), 3.86 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 6.81 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.11 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.26 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.55 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.95 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.99 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 29.9 (N-C _{Alk}), 55.8 (O-C _{Alk}), 93.7, 108.7, 112.0, 115.4, 117.3, 121.1, 121.5, 121.8 (2C _{Ar}), 141.9, 142.7, 159.5
MS (m/z in %):	289/291 [M ⁺ (100)], 274/276 (48), 246/248 (55), 167 (15)
Ausbeute	1,85 g (88%) als weiße Nadeln

2-Brom-9-ethyl-7-methoxycarbazol

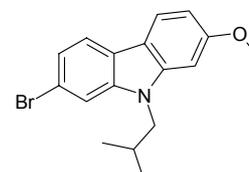
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 3 Variante A



Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	7,00 g (0,025 mol) 2-Brom-7-methoxy-carbazol 4,06 ml (0,051 mol) Ethyliodid 0,91 g (0,038 mol) NaH 150 ml DMF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3032, 2997, 2966, 2833, 1625, 1596, 1460, 1428, 1247, 1206, 1060, 1054, 937, 804, 793
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 1.26 (t, 3H), 3.86 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 4.38 (N-C _{Alk} ; q, 2H), 6.81 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.12 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.25 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.77 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.95 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.99 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 13.8, 37.3 (N-C _{Alk}), 55.8 (O-C _{Alk}), 93.7, 108.6, 111.9, 115.6, 117.4, 121.3, 121.6, 121.8, 122.0, 140.9, 141.6, 159.5
MS (m/z in %):	303/305 [M ⁺ (12)], 288/290 (9), 214 (100), 199 (93), 171 (46), 128 (11)
Ausbeute	7,39 g (97%) als weiße Nadeln

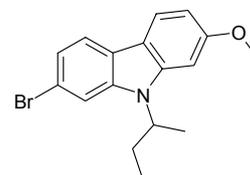
2-Brom-9-isobutyl-7-methoxycarbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 3 Variante B



Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	4,00 g (14,5 mmol) 2-Brom-7-methoxy-carbazol
	3,87 ml (33,9 mmol) Isobutylbromid
	1,72 g (30,6 mmol) KOH gepulvert
	0,2 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
	40 ml Aceton
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3014, 2952, 2894, 2870, 2833, 1623, 1593, 1576, 1463, 1427, 1349, 1331, 1257, 1204, 1126, 1059, 996, 970, 817, 805
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.96 (d, 6H), 2.33 (nonet, 1H), 3.91 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 3.95 (N-C _{Alk} ; q, 2H), 6.82 (C _{Ar} H, s, 1H), 6.83 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.27 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.45 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.80 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.89 (C _{Ar} H, dd, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 21.0, 29.0, 51.2 (N-C _{Alk}), 56.1 (O-C _{Alk}), 94.2, 107.9, 112.2, 116.6, 118.2, 120.9, 121.4, 122.3 (2C _{Ar}), 142.2, 142.8, 159.6
Ausbeute	4,24 g (88%) als beige Nadeln

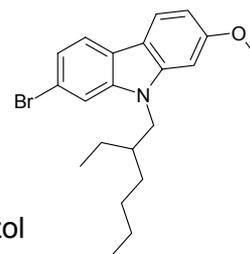
2-Brom-9-(1-methylpropyl)-7-methoxycarbazol



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 3 Variante B

Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	4,00 g (14,5 mmol) 2-Brom-7-methoxy-carbazol
	3,16 ml (29,0 mmol) sec-Butylbromid
	1,63 g (29,0 mmol) KOH gepulvert
	0,2 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
	40 ml Aceton
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): (3030), 2971, 2928, 2833, 1630, 1593, 1494, 1457, 1428, 1344, 1208, 1158 1137, 1060, 1046, 997, 840, 790
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.80 (t, 3H), 1.66 (t, 3H), 1.99 (C _{HA-HB} , ddq, 1H), 2.24 (C _{HA-HB} , ddq, 1H), 3.93 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 4.54 (N-C _{Alk} ; ddq, 1H), 6.85 (C _{Ar} H, dd, 1H), 6.95 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.28 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.58 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.83 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.93 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 11.9, 19.9, 28.2, 53.6 (N-C _{Alk}), 56.1 (O-C _{Alk}), 95.5, 107.6, 113.6, 117.1, 118.0, 120.9, 121.4, 122.2, 122.8, 141.3, 141.8, 159.4
Ausbeute	3,67 g (76%) als gelbliches Öl, das schnell kristallisiert

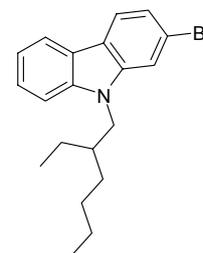
2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 3 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/Essigester 4/1
Ansatz	4,00 g (14,5 mmol) 2-Brom-7-methoxy-carbazol
	5,37 ml (30,2 mmol) (2-Ethylhexyl)-bromid
	1,72 g (30,6 mmol) KOH gepulvert
	0,2 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat

	40 ml	Aceton
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3060, 3003, 2956, 2929, 2871, 1626, 1594, 1457, 1428, 1343, 1249, 1195, 1170, 1125, 1060, 996, 928, 808	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.87 (t, 3H), 0.90 (t, 3H), 1.27-1.42 (m, 8H), 2.03 (septet, 1H), 3.91 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 4.00/4.08 (N-C _{HA;HB} ; 2dd, 2H), 6.80 (C _{Ar} H, s, 1H), 6.83 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.27 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.43 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.80 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.89 (C _{Ar} H, d, 1H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 11.3, 14.4, 23.4, 24.7, 29.1, 31.2, 39.5, 47.8 (N-C _{Alk}), 56.0 (O-C _{Alk}), 94.1, 107.9, 112.2, 116.7, 118.2, 120.9, 121.4, 122.3 (2C _{Ar}), 142.3, 142.8, 159.6	
Ausbeute	5,39 g (96 %) als zähes Öl, das langsam kristallisiert	

2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-carbazol

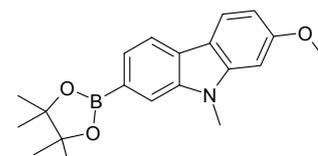
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 3 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/Essigester 15/1
Ansatz	3,00 g (0.012mmol) 2-Bromcarbazol 4,26 ml (0,024 mol) (2-Ethylhexyl)-bromid 1,35 g (0,024 mol) KOH gepulvert 0,2 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat 30 ml Aceton
Charakterisierung	
IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3063, 2958, 2929, 2871, 2858, 1624, 1591, 1472, 1451, 1437, 1322, 1246, 1218, 1126, 1055, 999, 803, 744, 721
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.79 (t, 3H), 0.82 (t, 3H), 1.10-1.38 (m, 8H), 1.95 (septet, 1H), 3.95/4.06 (N-C _{HA;HB} ; 2dd, 2H), 7.15 (C _{Ar} H, td, 1H), 7.23 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.28 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.37 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.42 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.84 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.96 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 11.3, 14.4, 23.4, 24.8, 29.1, 31.3, 39.6, 47.9 (N-C _{Alk}), 109.6, 112.4, 119.6, 119.7, 120.6, 121.7, 122.1, 122.2, 122.7, 126.4, 141.4, 142.1
Ausbeute	3,86 g (90%) als farbloses zähes Öl

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-methoxy-9-methylcarbazol

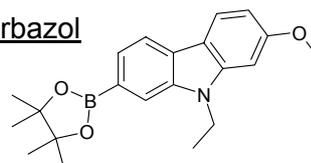
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Umkristallisation aus Methanol
Ansatz	1,00 g (3,45 mmol) 2-Brom-9-methyl-7-methoxycarbazol 2,37 ml (3,79 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion 0,84 ml (4,14 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 50 ml THF abs.
Charakterisierung	



IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3029, 2985, 2934, 2834, 1626, 1557, 1446, 1373, 1346, 1239, 1143, 1081, 1050, 966, 853, 818
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 1,32 (s, 12H), 3,84 (N-C _{Alk} ; s, 3H), 3,87 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 6,79 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7,12 (C _{Ar} H, d, 1H), 7,49 (C _{Ar} H, d, 1H), 7,78 (C _{Ar} H, s, 1H), 7,99 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 25.1 (4C _{Alk}), 29.3 (N-C _{Alk}), 55.8 (O-C _{Alk}), 83.8 (2 BO-C _{Alk}), 93.4, 108.4, 115.1, 115.7, 119.0, 121.8, ~124 (br, C _{Ar} -B), 125.2, 125.3, 140.5, 143.1, 159.8
MS (m/z in %):	337 [M ⁺ (100)], 194 (15)
Ausbeute	0,81 g (70%) als weißer Feststoff

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-ethyl-7-methoxycarbazol

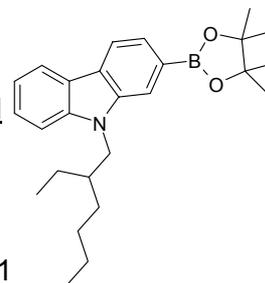


Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Methylenchlorid 2/1
Ansatz	1,00 g (3,29 mmol) 2-Brom-9-ethyl-7-methoxycarbazol 2,26 ml (3,62 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion 0,81 ml (3,95 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 50 ml THF abs.

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3030, 2978, 2936, 2837, 1627, 1557, 1446, 1371, 1341, 1210, 1141, 1079, 966, 852, 805
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 1,28 (t, 3H), 1,32 (s, 12H), 3,86 (O-C _{Alk} ; s, 3H), 4,42 (N-C _{Alk} ; q, 2H), 6,79 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7,12 (C _{Ar} H, d, 1H), 7,47 (C _{Ar} H, d, 1H), 7,75 (C _{Ar} H, s, 1H), 8,01 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 14.0, 25.1 (4C _{Alk}), 37.1 (N-C _{Alk}), 55.8 (O-C _{Alk}), 83.8 (2 BO-C _{Alk}), 93.4, 108.4, 114.8, 115.8, 119.1, 121.9, 125.1, 125.5, n.d. (C _{Ar} -B), 139.3, 142.0, 159.8
MS (m/z in %):	351 [M ⁺ (100)], 336 (50), 278 (10), 236 (14)
Ausbeute	0,79 g (68%) als weißer Feststoff



2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-ethylhexyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 20/1
Ansatz	1,50 g (4,2 mmol) 2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-carbazol 2,88 ml (4,6 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion 1,02 ml (5,0 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 50 ml THF abs.

Charakterisierung

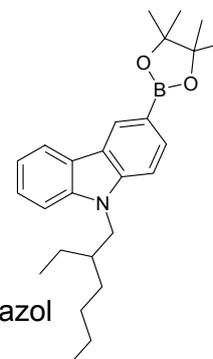
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3053, 2961, 2926, 2859, 1623, 1561, 1476, 1360, 1330, 1141, 1079, 964, 852.
----------	--

^1H -(CDCl_3)	δ (ppm): 0.80 (t, 3H),): 0.83 (t, 3H), 1.12-1.37 (m, 8H), 1,32 (s, 12H), 2.02 (m, 1H), 4.07/4.17 (N- $\text{C}_{\text{HA-HB}}$; 2 dd, 2H), 7.14 (C_{ArH} , td, 1H), 7.32 (C_{ArH} , d, 1H), 7.40 (C_{ArH} , m, 1H), 7.61 (C_{ArH} , dd, 1H), 7.79 (C_{ArH} , s, 1H), 8.02 (C_{ArH} , d, 1H), 8.05 (C_{ArH} , d, 1H)
^{13}C -NMR (CDCl_3)	δ (ppm): 11.0, 14.1, 23.0, 24.4, 25.0 (4C_{Alk}), 28.6, 30.8, 39.3, 47.2 (N- C_{Alk}), 83.8 (2 BO- C_{Alk}), 109.1, 115.4, 118.6, 119.5, 120.7, 122.6, 124.8, 125.2, 126.1, n.d. ($\text{C}_{\text{Ar-B}}$), 140.5, 141.3
Ausbeute	1,12 g (66%) als gelbliches zähes Glas

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-ethylhexyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 20/1
Ansatz	1,50 g (4,2 mmol) 3-Brom-9-(2-ethylhexyl)-carbazol
	2,88 ml (4,6 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	1,02 ml (5,0 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	50 ml THF abs.



Charakterisierung

IR (NaCl)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3042, 3013, 2972, 2924, 2855, 1623, 1596, 1517, 1458, 1429, 1380, 1354, 1223, 1142, 1073, 963, 863, 813, 747.
^1H -(CDCl_3)	δ (ppm): 0.87 (t, 3H),): 0.91 (t, 3H), 1.20-1.49 (m, 8H), 1,41 (s, 12H), 2.07 (m, 1H), 4.15/4.21 (N- $\text{C}_{\text{HA-HB}}$; 2 dd, 2H), 7.26 (C_{ArH} , td, 1H), 7.38-7.42 (C_{ArH} , m, 2H), 7.47 (C_{ArH} , m, 1H), 7.93 (C_{ArH} , d, 1H), 8.15 (C_{ArH} , d, 1H), 8.62 (C_{ArH} , s, 1H)
^{13}C -NMR (CDCl_3)	δ (ppm): 11.3, 14.4, 23.4, 24.7, 25.3 (4C_{Alk}), 29.2, 31.3, 39.7, 47.8 (N- C_{Alk}), 83.9 (2 BO- C_{Alk}), 108.7, 109.4, 119.5, 120.9, 122.9, 124.5, 125.9, 128.1, n.d. ($\text{C}_{\text{Ar-B}}$), 132.4, 141.3, 143.5
Ausbeute	1,36 g (80%) als gelbliches Öl

9.4.3 Synthese sternförmiger Verbindungen

9.4.3.1 Synthese des Kupplungskatalysators

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (PPh_3)₄Pd

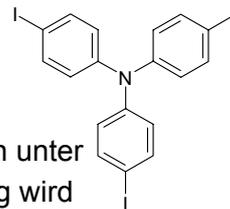
Unter Schutzgas werden 0,25 g (1,41 mmol) PdCl_2 in 17 ml trockenen DMSO gelöst. Anschließend werden 1,85 g (7,06 mmol) PPh_3 zugegeben und die Suspension auf 160°C erhitzt bis sich eine klare Lösung ergibt. Die Lösung wird soweit abgekühlt (120°C), so dass das Triphenylphosphin nicht wieder ausfällt. Schließlich gibt man vorsichtig unter Rühren 0,28 ml Hydrazin-Monohydrat zu. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fällt bereits der Katalysator aus.

Dieser wird in einer Schutzgasfritte abfiltriert, zweimal mit 15 ml absoluten EtOH, zweimal mit wenig absolutem Ether gewaschen und unter Lichtausschluss im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 1,28 g (79%) als zitronengelbe Kristalle

9.4.3.2 Synthese der Kernverbindungen

4,4',4''Triiodtriphenylamin (PA)



12,27 g (0,05 mol) Triphenylamin und 16,6 g (0,1 mol) Kaliumjodid werden unter Argon in 200 ml Eisessig und 20 ml Wasser aufgeschlämmt. Die Mischung wird unter Schutzgas auf 135°C erhitzt bis sich eine klare Lösung ergibt. Nach dem Abkühlen auf 105°C gibt man portionsweise 21,4 g (0,1 mol) KIO₃ zu. Der Ansatz wird 1 h unter Rückfluss gerührt.

Man versetzt die Reaktionslösung mit 20 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Toluol. Die organische Phase wird mit 100 ml einer 1 molaren Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, anschließend mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und mehrmals aus Essigester umkristallisiert.

Charakterisierung

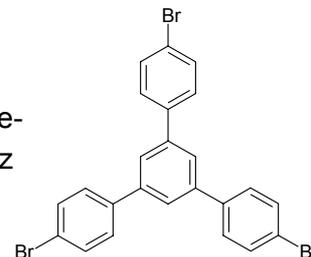
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3064, 1572, 1483, 1311, 1285, 1271, 1004, 815

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 6.81 (H_{AA}; 6H), 7.53 (H_{XX}; 6H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 87.0, 126.4, 138.8, 146.9

Ausbeute 28,7 g (92%) an hellbraunen Kristallen

1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-benzol (PB)



Hierzu werden 50 g (0,251 mol) 4-Bromacetophenon in 250 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0,4 ml Trifluormethansulfonsäure wird der Ansatz für 30 Stunden unter Rückfluss gerührt und das entstandene Wasser in einem Wasserabscheider gesammelt.

Nach Abkühlen der Lösung beginnt das Produkt zunächst als orange Nadeln auszukristallisieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man schließlich weiße Kristalle.

Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3061, 3024, 1594, 1488, 1439, 1379, 1244, 1074, 1006, 960, 886, 809

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7.51 (H_{AA}; 6H), 7.59 (H_{XX}; 6H), 7.67 (s, 3H)

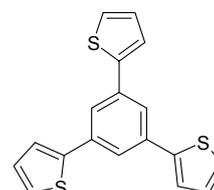
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 122.1, 125.0, 128.9, 132.0, 139.6, 141.5

MS (m/z in %): 540/542/544/546 [M⁺(100)], 382/384 (9), 302 (15), 151 (14)

Ausbeute 28,88 g (64%) als weiße Nadeln

1,3,5-Tris(thien-2-yl)-benzol

Zunächst werden 15 g (0,12 mol) 2-Acetylthiophen unter Schutzgas in 125 ml trockenes EtOH vorgelegt. Unter Eiskühlung lässt man langsam 24 ml (0,2 mol) SiCl₄ zutropfen. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.



Das Gemisch wird in 250 ml Wasser gegeben und mehrmals mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel aufgezogen und über eine 5 cm lange Kieselgelsäule mit warmem Hexan gespült.

Charakterisierung

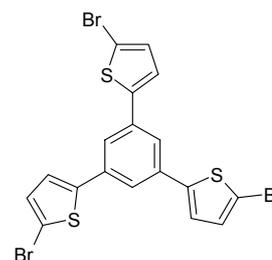
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3097, 3060, 1590, 1445, 1413, 1236, 1190, 1085, 1063, 1035, 869, 822, 753
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 7.14 (dd, 3H), 7.35 (dd, 3H), 7.43 (dd, 3H), 7.76 (s, 3H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d_6)	δ (ppm): 123.1, 124.3, 125.8, 128.5, 136.1, 143.9
Ausbeute	6,9 g (53%) als dunkler Feststoff

1,3,5-Tris(5-bromthien-2-yl)-benzol (TB)

Hierbei werden 2,65 g (8,2 mmol) des 1,3,5-Tris(thien-2-yl)-benzols in 100 ml Chloroform gelöst und mit 4,36 g (24,5 mmol) NBS versetzt.

Die Reaktionsmischung lässt man 3 Stunden unter Rückfluss rühren.

Die organische Phase wird solange mit zusätzlichem Chloroform versetzt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird mehrmals mit Wasser gewaschen und das Produkt aus Chloroform umkristallisiert.



Charakterisierung

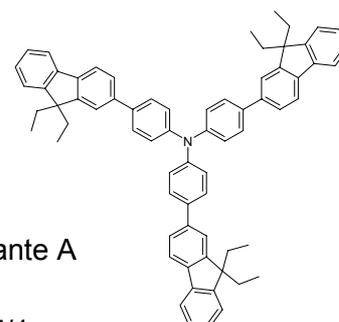
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3090, 3059, 1588, 1447, 1411, 1340, 1322, 1223, 1190, 1040, 965, 924, 881, 855, 786
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 7.07 (d, 3H), 7.12 (d, 3H), 7.51 (s, 3H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d_6)	δ (ppm): 110.4, 123.3, 129.8, 133.8, 142.9.
Ausbeute	3,26 g (71%) als bräunlich schimmernde Nadeln

9.4.3.3 Synthese der Sternverbindungen

4,4',4''-Tris(9,9-diethylfluoren-2-yl)-triphenylamin

TFPA-Et

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

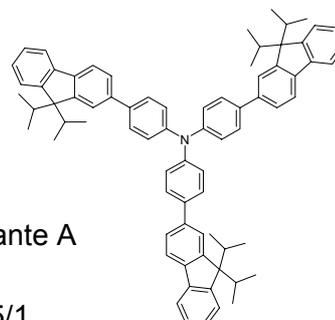


Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 15/1
Ansatz	2,20 g (6,32 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diethylfluoren
	1,00 g (1,58 mmol) 4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g PTKs
	0,04 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
	16 ml Toluol
	10 ml 2 m Na_2CO_3

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3032, 2962, 2918, 1598, 1513, 1451, 1321, 1284, 821, 737
----------	--

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 0.37 (t, 18H), 2.10 (q, 12H), 7.27-7.37 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 15H), 7.56-7.63 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 12H), 7.70-7.77 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 8.6 (2C_{Alk}), 32.8 (2C_{Alk}), 56.1, 119.6, 119.9, 121.0, 122.9, 124.4, 125.5, 126.8, 126.9, 127.9, 136.0, 139.4, 140.5, 141.2, 146.7, 150.1, 150.6
MS (m/z in %):	905 [M^+ (100)]
GPC	Mp: 953 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,25 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,95 g (66%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T_g : 118,6°C; T_m : 248,5°C; T_{dec} : 401°C



4,4',4''-Tris(9,9-diisopropylfluoren-2-yl)-triphenylamin

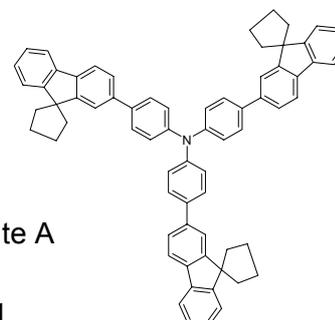
TFPA-iPr

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 15/1
Ansatz	2,68 g (7,12 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diisopropylfluoren
	1,00 g (1,58 mmol) 4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g PTKs
	0,04 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
	16 ml Toluol
	10 ml 2 m Na_2CO_3

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3060, 3029, 2960, 2932, 2873, 1598, 1511, 1483, 1465, 1449, 1382, 1319, 1285, 1182, 1012, 896, 821, 785, 749
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 0.68 (t, 36H); 2.52 (septet, 6H), 7.15-7.29 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 12H), 7.35 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 3H), 7.49-7.57 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 12H), 7.65 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, t, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 17.9 (2C_{Alk}), 18.0 (2C_{Alk}), 33.1 (2C_{Alk}), 61.4, 119.4, 119.6, 122.5, 124.3, 124.5 (2C_{Ar}), 125.5, 126.6, 126.8, 128.0 (2C_{Ar}), 136.2, 139.1, 140.9, 141.6, 146.7, 149.6, 150.1
GPC	Mp: 943 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,77 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0.79 g (50 %) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T_g : 136,6°C; T_m : 270,4°C; T_{dec} : 336°C



4,4',4''-Tris[spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-yl]-triphenylamin

TFPA-Cp

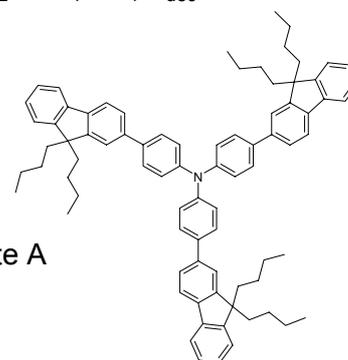
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 15/1
Ansatz	2,47 g (7,12 mmol) Spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	1,00 g (1,58 mmol) 4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g PTKs
	0,04 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
	8 ml Toluol

	5 ml	2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹):	3028, 2951, 2873, 1596, 1511, 1482, 1450, 1320, 1281, 1181, 885, 816, 734
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	2.18 (H _A /H _B , br., 24H), 7.28-7.39 (C _{Ar} H, m, 12H), 7.45-7.48 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.56-7.59 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.63-7.67 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.72-7.78 (C _{Ar} H, m, 6H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	27.4 (2C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 58.1, 120.0, 120.3, 121.6, 123.3, 124.8, 125.9 (2C _{Ar}), 127.2, 127.8, 128.4 (2C _{Ar}), 136.6, 138.9, 139.6, 140.4, 147.1, 155.0, 155.4
GPC	Mp:	726 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 29,62 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute		0,92 g (65%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T _g :	153,1°C; T _{rekrist.} : 234,4°C; T _{m1} : 267,0°C; T _{m2} : 273,7°C; T _{dec.} : 418°C

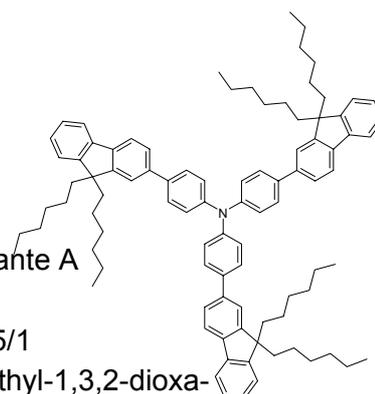
4,4',4''-Tris(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-triphenylamin

TFPA-Bu



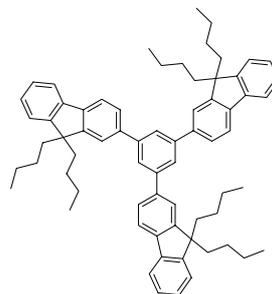
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 15/1	
Ansatz	2,88 g (7,12 mmol)	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,00 g (1,58 mmol)	4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g	PTKs
	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	16 ml	Toluol
	10 ml	2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹):	3055, 3031, 2955, 2927, 1599, 1513, 1483, 1451, 1320, 1285, 821, 740
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	0.63 (m, 12H), 0.66 (t, 18H), 1.09 (sextet, 12H), 2.01/2.02 (H _A /H _B , 2dt, 12H), 7.29-7.37 (C _{Ar} H, m, 15H), 7.57-7.64 (C _{Ar} H, m, 12H), 7.70-7.77 (C _{Ar} H, m, 6H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	13.8 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 26.0 (2C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 55.0, 119.7, 119.9, 120.9, 122.9, 124.4, 125.5, 126.8, 126.9, 127.9, 136.1, 139.4, 140.1, 140.8, 146.7, 150.9, 151.4
MS (m/z in %):		1073 [M ⁺ (100)], 973 (25), 873 (18), 773 (20)
GPC	Mp:	1208 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 27,89 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute		1,37 g (80%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T _g :	96,3°C; T _{dec.} : 381°C

4,4',4''-Tris(9,9-dihexylfluoren-2-yl)-triphenylamin**TFPA-Hex**

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 15/1
Ansatz	3,28 g (7,12 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren
	1,00 g (1,58 mmol) 4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g PTKs
	0,04 g Pd(PPh ₃) ₄
	16 ml Toluol
	10 ml 2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3032, 2953, 2926, 2854, 1599, 1513, 1483, 1465, 1451, 1320, 1284, 821, 739
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.69 (m, 12H), 0.76 (t, 18H), 1.06-1.16 (m, 36H), 1.98/2.02 (H _A /H _B , 2dt, 12H), 7.29-7.37 (C _{Ar} H, m, 15H), 7.57-7.64 (C _{Ar} H, m, 12H), 7.70-7.77 (C _{Ar} H, m, 6H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.0 (2C _{Alk}), 22.6 (2C _{Alk}), 23.7 (2C _{Alk}), 29.7 (2C _{Alk}), 31.5 (2C _{Alk}), 40.4 (2C _{Alk}), 55.1, 119.6, 119.9, 120.9, 122.8, 124.4, 125.5, 126.7, 126.9, 127.9, 136.1, 139.4, 140.1, 140.8, 146.7, 150.9, 151.4
MS (m/z in %):	1241 [M ⁺ (100)], 1085 (75), 930 (28), 916 (20), 772 (31), 759 (20), 43 (47)
GPC	Mp: 1537 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 26,77 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,46 g (73%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 56,7°C; T _{dec} : 385°C

1,3,5-Tris(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-benzol**TFB-Bu**

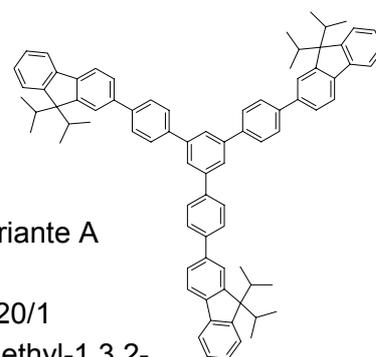
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/Toluol 3/1
Ansatz	5,14 g (12,27 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,00 g (3,18 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol
	0,01 g PTKs
	0,04 g Pd(PPh ₃) ₄
	16 ml Toluol
	10 ml 2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung	

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3055, 3016, 2954, 2928, 2869, 2857, 1593, 1455, 1395, 1377, 1273, 1121, 1004, 875, 832, 740
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.64 (m, 12H), 0.70 (t, 18H), 1.11 (sextet, 12H), 2.04/2.06 (H _A /H _B , 2dt, 12H), 7.32-7.40 (m, 9H), 7.70 (d, 3H), 7.75 (dd, 3H), 7.76 (m, 3H), 7.83(d, 3H), 7.91 (s, 3H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.8 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 26.0 (2C _{Alk}), 40.2 (2C _{Alk}), 55.2, 119.8, 120.0, 121.8, 122.9, 125.0, 126.3, 126.8, 127.1, 140.1, 140.71, 140.74, 143.0, 151.0, 151.6
MS (m/z in %):	906 [M ⁺ (100)], 849 (10)
GPC	Mp: 908 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,79 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	2,68 g (93%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 82°C; T _m : 190°C T _{dec} : 357°C

1,3,5-Tris[(9,9-diisopropylfluoren-2-yl)-4-phenyl]-benzol

TFPB-iPr



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

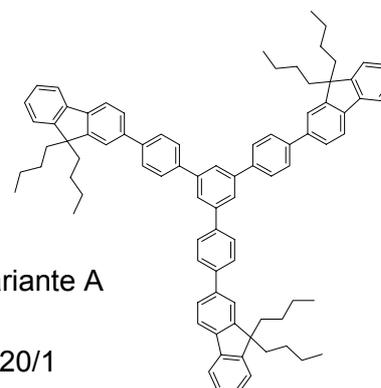
Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 20/1
Ansatz	3,12 g (8,28 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,00 g (1,84 mmol) 1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-benzol
	0,01 g PTKs
	0,04 g Pd(PPh ₃) ₄
	16 ml Toluol
	10 ml 2 m Na ₂ CO ₃

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 3028, 2960, 2931, 2873, 1594, 1515, 1484, 1465, 1449, 1382, 1014, 818, 785
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.60 (t, 36H), 2.45 (septet, 6H), 7.06-7.19 (C _{Ar} H, m, 6H), 7,24-7,27 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.46-7.49 (C _{Ar} H, m, 3H), 7,53-7.68 (C _{Ar} H, m, 21H), 7.74 (C _{Ar} H, s, 3H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 18.3 (2C _{Alk}), 18.4 (2C _{Alk}), 33.5 (2C _{Alk}), 61.8, 119.9, 120.1, 123.3, 124.7, 125.4, 126.3, 127.2 (2C _{Ar}), 128.1 (2C _{Ar}), 128.2 (2C _{Ar}), 139.5, 140.3, 141.5, 141.8, 141.9, 142.5, 150.1, 150.5
GPC	Mp: 1073 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,35 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,93 g (quantitativ) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 151,4°C; T _m : 225,7 °C T _{dec} : 342°C

1,3,5-Tris[(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-4-phenyl]-benzol

TFPB-Bu



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

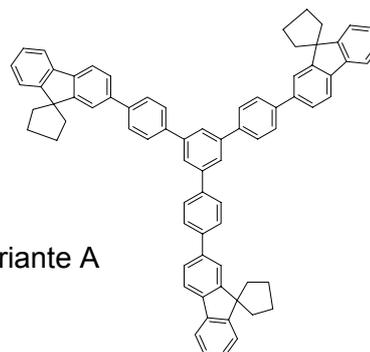
Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 20/1
--------------	--

Ansatz	3,35 g (8,28 mmol)	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,00 g (1,84 mmol)	1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-benzol
	0,01 g	PTKs
	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	16 ml	Toluol
	10 ml	2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3064, 3030, 2955, 2973, 1594, 1516, 1466, 1452, 1378, 1014, 820, 740	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.64 (m, 12H), 0.70 (t, 18H), 1.11 (sextet, 12H), 2.03/2.05 (H _A /H _B , 2dt, 12H), 7.31-7.40 (m, 9H), 7.65-7.69 (m, 6H), 7.75 (m, 3H), 7.80 (m, 3H), 7.84 (H _{AA'} , 6H), 7.85 (H _{BB'} , 6H), 7.93 (s, 3H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.8 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 26.0 (2C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 55.1, 119.8, 120.0, 121.4, 122.9, 125.0, 125.9, 126.8, 127.1, 127.7 (2C _{Ar}), 127.8 (2C _{Ar}), 139.4, 139.9, 140.6, 140.7, 141.0, 142.1, 151.0, 151.5	
MS (m/z in %):	1134 [M ⁺ (100)], 1077 (10), 43 (12),	
GPC	Mp: 1348 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 27,54 ml (Oligomerenanlage)	
Ausbeute	1,92 g (92%) als weißen Feststoff	
Therm. Verhalten	T _g : 105,3°C; T _{dec} : 392°C	

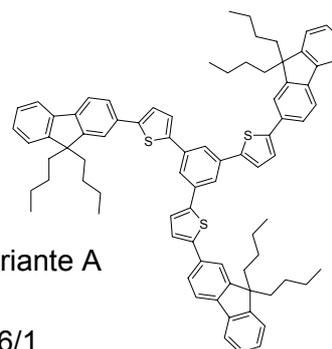
1,3,5-Tris{spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-yl-4-phenyl}-benzol

TFPB-Cp

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

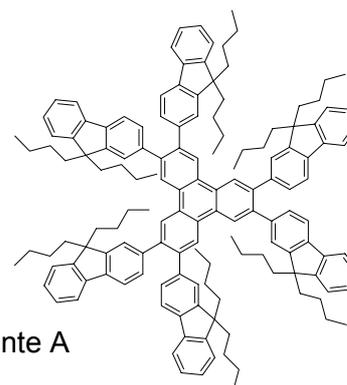


Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Toluol	
Ansatz	1,91 g (5,52 mmol)	Spiro[cyclopentan-1,9'-fluoren]-2'-yl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	1,00 g (1,84 mmol)	1,3,5-Tris(4-bromphenyl)-benzol
	0,01 g	PTKs
	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	8 ml	Toluol
	5 ml	2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3061, 3028, 2951, 2862, 1594, 1516, 1465, 1452, 1442, 1390, 1156, 1014, 818, 781, 751, 734	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 2.20-2.30 (m, 24H), 7.32-7.42 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.49-7.52 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.67 (C _{Ar} H, dd, 3H), 7.75-7.90 (C _{Ar} H, m, 21H), 7.96 (C _{Ar} H, s, 3H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 27.4 (2C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 58.2, 120.1, 120.4, 122.0, 123.3, 125.4, 126.4, 127.2, 128.0, 128.1 (2C _{Ar}), 128.2 (2C _{Ar}), 139.4, 139.5, 140.3, 140.4, 141.4, 142.5, 155.0, 155.4	
GPC	Mp: 824 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 29.22 ml (Oligomerenanlage)	
Ausbeute	1,25 g (71%) als weißen Feststoff	
Therm. Verhalten	T _m : 312,0°C; T _{dec} : 389°C	

1,3,5-Tris[(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-5-thien-2-yl]-benzol**TFTB-Bu**

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/THF 6/1
Ansatz	4,11 g (10,2 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,63 g (2,9 mmol) 1,3,5-Tris(5-bromthien-2-yl)-benzol
	0,02 g PTKs
	0,2 g Pd(PPh ₃) ₄
	16 ml Toluol
	10 ml 2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 3011, 2954, 2927, 2858, 1588, 1464, 1447, 1376, 1270, 878, 849, 789, 772, 737
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): ~0.6 (m, 12H), 0.61 (t, 18H), 1.03 (sextet, 12H), 1.94 (H _A /H _B , m, 12H), 7.22-7.30 (C _{Ar} H, m, 9H), 7.34 (C _{Ar} H, d, 3H), 7.40 (C _{Ar} H, d, 3H), 7.56-7.67 (C _{Ar} H, m, 12H), 7.76 (C _{Ar} H, s, 3H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.8 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 26.0 (2C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 55.1, 119.8, 119.9, 120.1, 121.8, 122.9, 123.8, 124.6, 124.8, 126.8, 127.2, 132.9, 135.8, 140.6, 141.0, 142.2, 145.1, 150.9, 151.6
MS (m/z in %):	11 52 [M ⁺ (100)], 1095 (10), 1053 (12), 876 (18)
GPC	Mp: 1271 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 27,72 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	2,82 g (84%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 102,7°C; T _{dec} : 410°C

2,3,6,7,10,11-Hexakis(9,9-dibutylfluoren-2-yl)-triphenylen**HFTP-Bu**

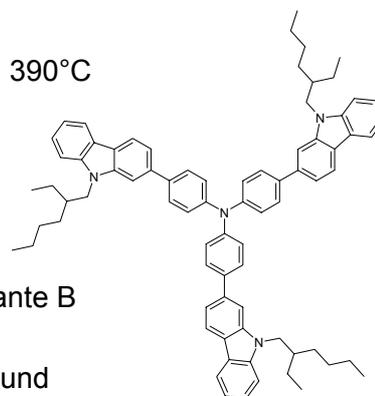
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie aus Hexan/Toluol 3/1, umgefällt aus Benzol
Ansatz	1,94 g (4,8 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	0,56 g (0,8 mmol) 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen
	0,01 g PTKs
	0,02 g Pd(PPh ₃) ₄
	8 ml Toluol

	5 ml	2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹):	3059, 3014, 2955, 2927, 2857, 1608, 1465, 1452, 1377, 1004, 884, 830, 739.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	0.58 (m, 24H), 0.62 (t, 36H), 0.95 (sextet, 24H), 1.80 (m, 24H), 7.26-7.32 (m, 18H), 7.35 (d, 6H), 7.45 (dd, 6H), 7.61 (d, 6H), 7.63 (m, 6H), 8.81 (s, 6H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	13.9 (12C _{Alk}), 23.0 (12C _{Alk}), 26.0 (12C _{Alk}), 40.1 (12C _{Alk}), 54.8 (6C _{Alk}), 119.4 (6C _{Ar}), 119.7 (6C _{Ar}), 122.8 (6C _{Ar}), 124.9 (6C _{Ar}), 126.0 (6C _{Ar}), 126.6 (6C _{Ar}), 126.9 (6C _{Ar}), 128.6 (6C _{Ar}), 128.9 (6C _{Ar}), 139.8 (6C _{Ar}), 140.5 (6C _{Ar}), 140.8 (6C _{Ar}), 150.6 (6C _{Ar}), 150.9 (12C _{Ar})
MS (m/z in %)		1884 [M ⁺ (100)], 1608 (68), 942 (8), 804 (4), 153 (11), 136 (7), 77 (12), 32 (7)
GPC		Mp: 1576 g/mol bzgl. PS
Ausbeute		0,4 g (26%) als hellgelbes Pulver
Therm. Verhalten		keine Phasenübergänge detektierbar.; T _{dec} : 390°C

4,4',4''-Tris[9-(2-ethylhexyl)-carbazol-2-yl]-triphenylamin

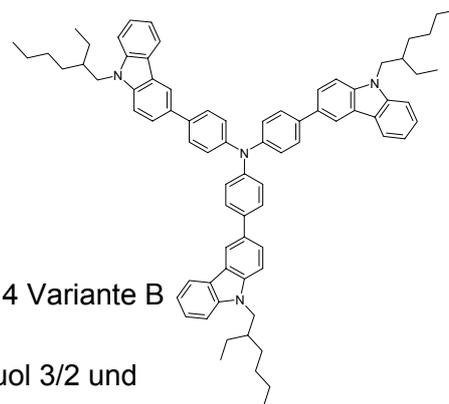
TC(2)PA-EtHex



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

Aufreinigung	Flashchromatographie in Hexan/Toluol 2/1 und Präparative Dünnschichtchromatographie Petrolether/Methylenchlorid 5/2	
Ansatz	1,00 g (2,47 mmol)	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-ethylhexyl)-carbazol
	0,48 g (0,77 mmol)	4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g	PTKs
	0,011 g (4,9*10 ⁻⁵ mol)	Pd(OAc) ₂
	0,045 g (1,5*10 ⁻⁴ mol)	(o-tol) ₃ P
	15 ml	Toluol
	8 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹):	3061, 3031, 2957, 2927, 2870, 1599, 1515, 1490, 1456, 1317, 1287, 810, 744
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	0.79 (t, 9H), 0.86 (t, 9H), 1.16-1.36 (m, 24H), 2.05 (m, 3H), 4.14 (d, 6H), 7.16 (C _{Ar} H, td, 3H), 7.27 (C _{Ar} H, H _{AA'} , 6H), 7.33-7.43 (C _{Ar} H, m, 9H), 7.51 (C _{Ar} H, s, 3H), 7.61 (C _{Ar} H, H _{XX'} , 6H), 8.01-8.07 (C _{Ar} H, m, 6H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	11.4 (3C _{Alk}), 14.4 (3C _{Alk}), 23.5 (3C _{Alk}), 24.8 (3C _{Alk}), 29.2 (3C _{Alk}), 31.4 (3C _{Alk}), 39.8 (3C _{Alk}), 47.8 (3C _{Alk}), 107.3 (3C _{Ar}), 109.4 (3C _{Ar}), 118.5 (3C _{Ar}), 119.3 (3C _{Ar}), 120.6 (3C _{Ar}), 120.9 (3C _{Ar}), 122.2 (3C _{Ar}), 123.0 (3C _{Ar}), 124.9 (6C _{Ar}), 125.9 (3C _{Ar}), 128.7 (6C _{Ar}), 137.1 (3C _{Ar}), 138.8 (3C _{Ar}), 141.8 (3C _{Ar}), 142.0 (3C _{Ar}), 147.1 (3C _{Ar})
MS (m/z in %):		1076 [M ⁺ (82)], 488 (12), 390 (18), 32 (100)

GPC	Mp: 1094 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,69 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,43 g (52%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	T _m : 222,7°C; T _{dec} : 424°C



4,4',4''-Tris(9-(2-ethylhexyl)-carbazol-3-yl)-triphenylamin

TC(3)PA-EtHex

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

Aufreinigung	Flashchromatographie in Hexan/Toluol 3/2 und MPLC in Hexan/Toluol 3/1	
Ansatz	1,26 g (3,11 mmol)	3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(2-ethylhexyl)-carbazol
	0,60 g (0,97 mmol)	4,4',4''-Triiodtriphenylamin
	0,01 g	PTKs
	0,014 g (6,2*10 ⁻⁵ mol)	Pd(OAc) ₂
	0,057 g (1,9*10 ⁻⁴ mol)	(o-tol) ₃ P
	15 ml	Toluol
	8 ml	2 m K ₂ CO ₃

Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3055, 3028, 2955, 2926, 2869, 1627, 1600, 1514, 1488, 1476, 1464, 1315, 1255, 1218, 1155, 843, 800, 745

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.80 (t, 9H), 0.85 (t, 9H), 1.11-1.41 (m, 24H), 2.01 (m, 3H), 4.10 (N-C_{Alk}, br, 6H), 7.13-7.19 (C_{Ar}H, m, 6H), 7.30-7.34 (C_{Ar}H, m, 6H), 7.36-7.42 (C_{Ar}H, m, 6H), 7.61 (C_{Ar}H, br, 9H), 8.07 (d, 3H), 8.25 (br, 3H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 11.4 (3C_{Alk}), 14.5 (3C_{Alk}), 23.5 (3C_{Alk}), 24.9 (3C_{Alk}), 29.3 (3C_{Alk}), 31.5 (3C_{Alk}), 39.9 (3C_{Alk}), 47.9 (3C_{Alk}), 109.5 (3C_{Ar}), 109.6 (3C_{Ar}), 118.8 (3C_{Ar}), 119.2 (3C_{Ar}), 120.8 (3C_{Ar}), 123.4 (6C_{Ar}), 123.7 (3C_{Ar}), ~124.7 (br, 6C_{Ar}), 125.2 (3C_{Ar}), 126.1 (3C_{Ar}), ~128.3 (br, 6C_{Ar}), 132.2 (3C_{Ar}), 140.7 (3C_{Ar}), 141.8 (6C_{Ar})

MS (m/z in %): 1076 [M⁺(27)], 439 (12), 32 (100)

GPC Mp: 1266 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,18 ml (Oligomerenanlage)

Ausbeute 0,60 g (58%) als hellgelben Feststoff

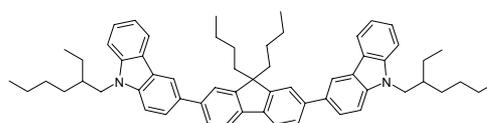
Therm. Verhalten T_g: 68,1°C; T_{dec}: 413°C

9.4.4 Synthese linear konjugierter Arylene

9.4.4.1 Synthese gemischter Trimere

2,7-Bis[9-(2-ethylhexyl)-carbazol-3-yl]9,9-dibutylfluoren

2b

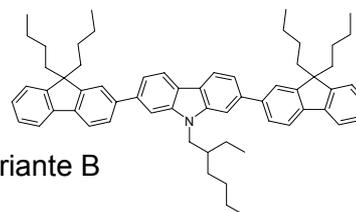


Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 5 Variante B; 0,1facher Überschuss der Bromkomponente

Aufreinigung	Säulenchromatographie Hexan/THF 15/1
Ansatz	1,00 g (1,88 mmol) 2,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,48 g (4,13 mmol) 3-Brom-9-(2-ethylhexyl)-carbazol
	0,01 g PTKs
	0,018 g ($8,2 \cdot 10^{-5}$ mol) Pd(OAc) ₂
	0,073 g ($2,4 \cdot 10^{-4}$ mol) (o-tol) ₃ P
	15 ml Toluol
	10 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3048, 2956, 2927, 2869, 2857, 1625, 1598, 1492, 1457, 1329, 1255, 1218, 1150, 881, 801, 747
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.65 (t, 6H), 0.74 (m, 4H), 0.82 (t, 3H), 0.97 (t, 3H), 1.08 (sextet, 4H), 1.18-1.42 (m, 16H), 2.02-2.10 (m, 6H), 4.15 (N-C _{Alk} ; d, 4H), 7.21 (m, 2H), 7.34-7.46 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.62-7.68 (C _{Ar} H, m, 4H), 7.72-7.78 (C _{Ar} H, m, 4H), 8.14 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.34 (C _{Ar} H, s, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 11.3 (2C _{Alk}), 14.3 (2C _{Alk}), 14.5 (2C _{Alk}), 23.5 (2C _{Alk}), 23.6 (2C _{Alk}), 24.8 (2C _{Alk}), 26.5 (2C _{Alk}), 29.3 (2C _{Alk}), 31.5 (2C _{Alk}), 39.9(2C _{Alk}), 40.9 (2C _{Alk}), 47.9 (2 N-C _{Alk}), 55.3, 109.5 (2C _{Ar}), 109.6 (2C _{Ar}), 119.1 (2C _{Ar}), 119.2 (2C _{Ar}), 120.3 (2C _{Ar}), 120.8 (2C _{Ar}), 122.0 (2C _{Ar}), 123.4 (2C _{Ar}), 123.8 (2C _{Ar}), 125.7 (2C _{Ar}), 126.1 (2C _{Ar}), 126.5 (2C _{Ar}), 133.2 (2C _{Ar}), 139.9 (2C _{Ar}), 140.8 (2C _{Ar}), 141.2 (2C _{Ar}), 141.8 (2C _{Ar}), 152.1 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	832 [M ⁺ (100)], 733 (8), 633 (7), 317 (61), 267 (58)
GPC	Mp: 942 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,67 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,32 g (84%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 50,9°C; T _{dec} : 374°C

2,7-Bis[9,9-dibutylfluoren-2-yl]-9-(2-ethylhexyl)-carbazol

1a

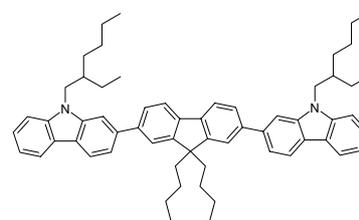


Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie Hexan/THF 20/1
Ansatz	2,03 g (5,03 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,00 g (2,28 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2-ethylhexyl)-carbazol
	0,01 g PTKs
	0,022 g (0,10 mmol) Pd(OAc) ₂
	0,091 g (0,30 mmol) (o-tol) ₃ P
	15 ml Toluol
	10 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3060, 3029, 2954, 2926, 2857, 1627, 1602, 1560, 1463, 1447, 1376, 1327, 1251, 1187, 998, 855, 834, 807, 778, 739
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.63 (t, 12H), 0.50-0.75 (m, 8H), 0.82 (t, 3H), 0.95 (t, 3H), 1.15 (sextet, 8H), 1.17-1.33 (m, 4H), 1.35-1.44 (m, 4H), 1.98 (m, 8H), 2.14 (m, 1H), 4.25 (N-C _{Alk} ; d, 2H), 7.21-7.33 (m, 6H), 7.51 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.59-7.71 (C _{Ar} H, m, 8H), 7.75 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.12 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 9.9, 12.8 (4C _{Alk}), 13.0, 22.1 (4C _{Alk}), 23.1, 25.0 (4C _{Alk}), 27.7, 30.1 (2C _{Alk}), 38.5, 39.2 (4C _{Alk}), 46.2(N-C _{Alk}), 54.1 (2C _{Alk}), 106.5 (2C _{Ar}), 117.7 (2C _{Ar}), 118.7 (2C _{Ar}), 118.9 (2C _{Ar}), 119.5 (2C _{Ar}), 120.8 (2C _{Ar}), 121.9 (4C _{Ar}), 125.3 (2C _{Ar}), 125.8 (2C _{Ar}), 126.0 (2C _{Ar}), 138.5 (2C _{Ar}), 139.2 (2C _{Ar}), 139.8 (2C _{Ar}), 140.1 (2C _{Ar}), 141.1 (2C _{Ar}), 150.0 (2C _{Ar}), 150.4 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	831 [M ⁺ (100)], 732 (17), 632 (13), 531 (13)
GPC	Mp: 881 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,88 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,83 g (96%) als gelblich-weißen Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 63,6°C; T _{dec} : 374°C

2,7-Bis[9-(2-ethylhexyl)-carbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren
2a = CFC[2-6,4,2-6]H



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 5 Variante B; 0,1facher Überschuss der Bromkomponente

Aufreinigung	Säulenchromatographie Hexan/Toluol 5/1	
Ansatz	1,00 g (1,88 mmol)	2,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,48 g (4,14 mmol)	2-Brom-9-(2-ethylhexyl)carbazol
	0,01 g	PTKs
	0,018 g (8,3*10 ⁻⁵ mol)	Pd(OAc) ₂
	0,075 g (2,5*10 ⁻⁴ mol)	(o-tol) ₃ P
	15 ml	Toluol
	10 ml	2 m K ₂ CO ₃

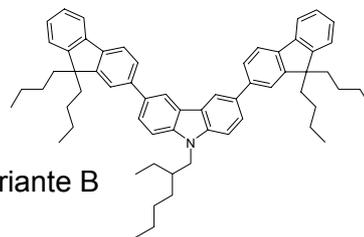
Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3054, 2955, 2927, 2857, 1625, 1598, 1453, 1376, 1335, 1251, 1196, 1124, 1060, 998, 853, 809, 743, 724
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.73 (t, 6H), 0.77-0.90 (m, 4H), 0.88 (t, 6H), 0.97 (t, 6H), 1.15 (sextet, 4H), 1.23-1.51 (m, 16H), 2.10-2.20 (m, 6H), 4.23 (N-C _{Alk} ; d, 2H), 7.21-7.27 (m, 2H), 8.39-7.42(m, 2H), 7.43-7.50 (m, 2H), 7.57 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.69-7.74 (C _{Ar} H, m, 4H), 7.82-7.86 (C _{Ar} H, m, 2H), 8.12 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.17 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 9.9 (2C _{Alk}), 12.8 (2C _{Alk}), 13.0 (2C _{Alk}), 22.05 (2C _{Alk}), 22.10 (2C _{Alk}), 23.4 (2C _{Alk}), 25.1 (2C _{Alk}), 27.7 (2C _{Alk}), 30.1 (2C _{Alk}), 38.5 (2C _{Alk}), 39.3 (2C _{Alk}), 46.3 (2 N-C _{Alk}), 54.2, 106.4 (2C _{Ar}), 108.0 (2C _{Ar}), 117.5 (2C _{Ar}), 117.8 (2C _{Ar}), 119.0 (2C _{Ar}), 119.3 (2C _{Ar}), 119.5 (2C _{Ar}), 120.9 (2C _{Ar}), 121.0 (2C _{Ar}), 121.6 (2C _{Ar}), 124.5 (2C _{Ar}), 125.4 (2C _{Ar}),

	138.5 (2C _{Ar}), 138.9 (2C _{Ar}), 140.1 (2C _{Ar}), 140.5 (4C _{Ar}), 150.7 (2C _{Ar})
GPC	Mp: 842 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 29,03 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,18 g (76%) als leicht gelbes Glas
Therm. Verhalten	g 52,6 n 80,5 i; T _{dec} : 347°C

3,6-Bis[9,9-dibutylfluoren-2-yl]-9-(2-ethylhexyl)-carbazol

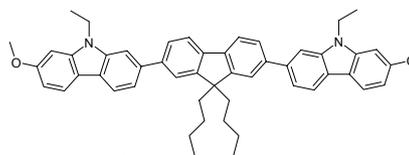
1b



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie Hexan/Toluol 10/1
Ansatz	1,00 g (2,47 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	0,49 g (1,1 mmol) 3,6-Dibrom-9-(2-ethylhexyl)-carbazol
	0,01 g PTKs
	0,011g (4,9*10 ⁻⁵ mol) Pd(OAc) ₂
	0,045g (1,5*10 ⁻⁴ mol) (o-tol) ₃ P
	7,5 ml Toluol
	5 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3057, 2955, 2927, 2857, 1602, 1479, 1465, 1449, 1377, 1295, 1219, 1154, 1068, 878, 804, 739
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.70 (t, 12H), 0.61-0.80 (m, 8H), 0.90 (t, 3H), 0.95 (t, 3H), 1.11 (sextet, 8H), 1.26-1.53 (m, 8H), 1.97-2.11 (m, 8H), 2.15 (m, 1H), 4.23 (N-C _{Alk} ; d, 2H), 7.26-7.39 (m, 6H), 7.49 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.70-7.75 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.78-7.83 (C _{Ar} H, m, 4H), 8.46 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 10.9, 13.8 (4C _{Alk}), 14.1, 23.1 (4C _{Alk}), 24.4, 26.0 (4C _{Alk}), 28.9, 30.3, 31.1, 39.5, 40.3 (4C _{Alk}), 47.7 (N-C _{Alk}), 55.1 (2 C _{Alk}), 109.3 (2 C _{Ar}), 118.9 (2 C _{Ar}), 119.6 (2 C _{Ar}), 119.9 (2 C _{Ar}), 121.6 (2 C _{Ar}), 122.9 (2 C _{Ar}), 123.5 (2 C _{Ar}), 125.5 (2 C _{Ar}), 126.1 (2 C _{Ar}), 126.8 (2 C _{Ar}), 128.2 (2 C _{Ar}), 132.9 (2 C _{Ar}), 139.6 (2 C _{Ar}), 140.9 (2 C _{Ar}), 141.0 (4 C _{Ar}), 150.9 (2 C _{Ar}), 151.4 (2 C _{Ar})
GPC	Mp: 881 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,88 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,57g (62%) farbloses Glas
Therm. Verhalten	T _g : 70,0°C; T _{dec} : 361°C

2,7-Bis[9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren **CFC[2,4,2]OC₁**

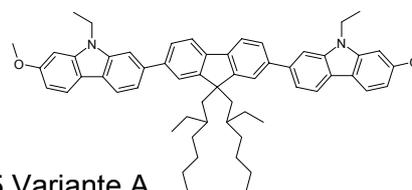


Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante A

Aufreinigung	Umkristallisation aus Hexan/THF
Ansatz	1,00 g (1,88 mmol) 2,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-butylfluoren
	1,15 g (3,77 mmol) 2-Brom-9-ethyl-7-methoxycarbazol
	0,01 g PTKs

	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	8 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3060, 3031, 2950, 2928, 2858, 1629, 1604, 1458, 1347, 1326, 1220, 1173, 1121, 1057, 809	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.73 (t, 6H), 0.80 (m, 4H), 1.15 (sextet, 4H), 1.50 (t, 6H), 2.12 (m, 4H), 3.97 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.40 (N-C _{Alk} ; q, 4H), 6.88 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.90 (s, 2H), 7.54 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.62 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.70 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.72 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.84 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.00 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.08 (C _{Ar} H, d, 2H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.76 (2C _{Alk}), 13.86 (2C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 26.1 (2C _{Alk}), 37.5 (2 N-C _{Alk}), 40.3 (2C _{Alk}), 55.3, 55.7 (2 O-C _{Alk}), 93.1 (2C _{Ar}), 106.8 (2C _{Ar}), 107.3 (2C _{Ar}), 116.8 (2C _{Ar}), 118.8 (2C _{Ar}), 119.75 (2C _{Ar}), 119.93 (2C _{Ar}), 121.2 (2C _{Ar}), 122.0 (2C _{Ar}), 122.4 (2C _{Ar}), 126.4 (2C _{Ar}), 138.4 (2C _{Ar}), 139.8 (2C _{Ar}), 140.8 (2C _{Ar}), 141.1 (2C _{Ar}), 141.9 (2C _{Ar}), 151.7 (2C _{Ar}), 159.2 (2C _{Ar})	
MS (m/z in %):	724 [M ⁺ (100)], 362 (17)	
GPC	Mp: 642 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: ml (Oligomerenanlage)	
Ausbeute	0,85 g (62%) als weißen Feststoff	
Therm. Verhalten	g 96.4 recryst. 196.1 k 238 n 269.4 i; T _{dec} : 361 °C	

2,7-Bis[9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-di-
(2-ethylhexyl)-fluoren
CFC[2,2-6,2]OC₁



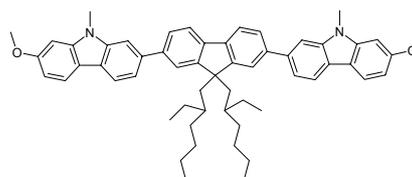
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante A

Aufreinigung	Umkristallisation aus Hexan/THF	
Ansatz	1,00 g (1,56 mmol)	2,7-Bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
	0,95 g (3,11 mmol)	2-Brom-9-ethyl-7-methoxycarbazol
	0,01 g	PTKs
	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	8 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 2954, 2923, 2857, 1629, 1604, 1458, 1436, 1324, 1220, 1206, 1173, 1121, 1057, 1039, 809	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.58-0.70 (m, 8H), 0.83-0.98 (m, 22H), 1.48 (t, 6H), 2.15 (m, 4H), 3.94 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.37 (N-C _{Alk} ; q, 4H), 6.87 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.88(s, 2H), 7.50 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.58 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.68 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.73 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.80 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.98 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.06 (C _{Ar} H, d, 2H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomergemisch: 10.85/10.88(2C _{Alk}), 14.1/14.4/14.5 (4C _{Alk}), 23.2 (2C _{Alk}), 27.6 (2C _{Alk}), 28.6 (2C _{Alk}), 34.4 (2C _{Alk}),	

35.2(2C_{Alk}), 37.9 (2 N-C_{Alk}), 44.9 (2C_{Alk}), 55.5, 56.1 (2 O-C_{Alk}), 93.5 (2C_{Ar}), 107.2 (2C_{Ar}), 107.6 (2C_{Ar}), 117.2 (2C_{Ar}), 119.03/119.15 (2C_{Ar}), 120.09/120.24 (2C_{Ar}), 121.6 (2C_{Ar}), 122.7 (2C_{Ar}), 123.53/123.68 (2C_{Ar}), 126.9 (2C_{Ar}), 139.07/139.14 (2C_{Ar}), 139.20 (2C_{Ar}), 140.5/140.9 (2C_{Ar}), 141.06/141.08 (2C_{Ar}), 141.14 (2C_{Ar}), 142.2 (2C_{Ar}), 151.7 (2C_{Ar}), 159.5 (2C_{Ar})

MS (m/z in %): 836 [M⁺(100)], 625 (18), 418 (18)
 GPC Mp: 764 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,71 ml (Oligomerenanlage)
 Ausbeute 1,01 g (78%) als weißen Feststoff
 Therm. Verhalten g 63,5 n 239,8 i; T_{dec}: 323°C

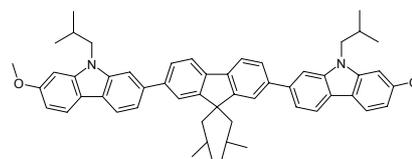
2,7-Bis[7-methoxy-9-methylcarbazol-2-yl]9,9-di-
(2-ethylhexyl)-fluoren
CFC[1,2-6,1]OC₁



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie Hexan/THF 2/1; Unkristallisation aus Hexan/THF
Ansatz	0,45 g (1,16 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-methoxy-9-methylcarbazol
	0,33 g (0,53 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
	0,01 g PTKs
	0,007 g (3,1*10 ⁻⁵ mol) Pd(OAc) ₂
	0,028 g (9,4*10 ⁻⁵ mol) (o-tol) ₃ P
	5 ml Toluol
	3 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3061, 3031, 2954, 2921, 2857, 1629, 1604, 1455, 1336, 1236, 1208, 1176, 1118, 1056, 939, 807
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.51-0.73 (m, 14H), 0.76-1.03 (m, 16H), 2.15 (m, 4H), 3.86 (N-C _{Alk} ; s, 6H), 3.95 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 6.86 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.88(s, 2H), 7.51 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.58 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.69 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.73 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.80 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.98 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.05 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomeregemisch: 10.8 (2C _{Alk}), 14.5 (2C _{Alk}), 23.2 (2C _{Alk}), 27.6 (2C _{Alk}), 28.7 (2C _{Alk}), 29.5 (2C _{Alk}), 34.4 (2C _{Alk}), 35.2 (2 N-C _{Alk}), 45.0 (2C _{Alk}), 55.5, 56.1 (2 O-C _{Alk}), 93.3 (2C _{Ar}), 107.2 (2C _{Ar}), 107.8 (2C _{Ar}), 117.0 (2C _{Ar}), 119.2/119.3 (2C _{Ar}), 120.0 (2C _{Ar}), 120.3 (2C _{Ar}), 121.4 (2C _{Ar}), 122.5 (2C _{Ar}), 123.5/123.6 (2C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 139.08/139.13 (2C _{Ar}), 140.5 (2C _{Ar}), 140.9/141.0 (2C _{Ar}), 142.1 (2C _{Ar}), 143.3 (2C _{Ar}), 151.7 (2C _{Ar}), 159.6 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	808 [M ⁺ (100)], 596 (94), 583 (25), 566 (17), 404 (44), 298 (27), 255 (21)
GPC	Mp: 702 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,98 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,32 g (75%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	G 72,2 n 259,5 i; T _{dec} : 347°C

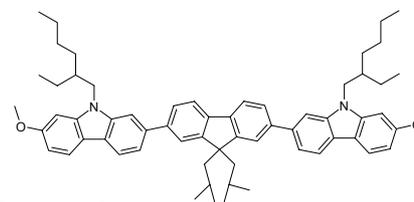
2,7-Bis[9-isobutyl-7-methoxycarbazol-2-yl]9,9-diisobutylfluoren
CFC[2-3,2-3,2-3]OC₁



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 5/1
Ansatz	1,00 g (1,93 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diisobutylfluoren
	1,28 g (3,86 mmol) 2-Brom-9-isobutyl-7-methoxycarbazol
	0,01 g PTKs
	0,04 g Pd(PPh ₃) ₄
	10 ml Toluol
	5 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3029, 3009, 3953, 3937, 3869, 1627, 1601, 1461, 1433, 1363, 1335, 1249, 1205, 1131, 1057, 1030, 807, 799
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.50 (d, 12H), 1.04 (d, 12H), 1.04 (m, 2H), 2.12 (d, 4H), 2.44 (nonet, 2H), 3.94 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.11 (N-C _{Alk} ; d, 4H), 6.85 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.88 (s, 2H), 7.51 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.58 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.69 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.71 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.83 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.79 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.07 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 21.2 (4C _{Alk}), 25.1 (4C _{Alk}), 25.2 (2C _{Alk}), 29.3(2C _{Alk}), 50.9 (2C _{Alk}), 51.2 (2 N-C _{Alk}), 55.4, 56.1 (2 O-C _{Alk}), 94.2 (2C _{Ar}), 107.4 (2C _{Ar}), 107.9 (2C _{Ar}), 117.0 (2C _{Ar}), 119.1 (2C _{Ar}), 120.0 (2C _{Ar}), 120.3 (2C _{Ar}), 121.4 (2C _{Ar}), 122.6 (2C _{Ar}), 123.3 (2C _{Ar}), 127.0 (2C _{Ar}), 138.9 (2C _{Ar}), 140.4 (2C _{Ar}), 141.3 (2C _{Ar}), 142.0 (2C _{Ar}), 143.2 (2C _{Ar}), 151.9 (2C _{Ar}), 159.4 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	780 [M ⁺ (100)], 680 (10), 637 (10), 347 (19), 297 (18)
GPC	Mp: 754 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,76 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,16 g (77%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	g85n ₁ 178n ₂ 182i ; T _{dec} : 352°C

2,7-Bis[9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-diisobutylfluoren
CFC[2-6,2-3,2-6]OC₁

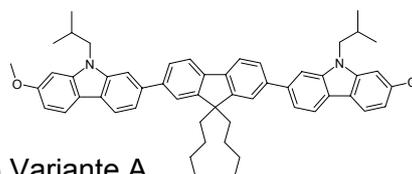


Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 10/1
Ansatz	1,00 g (1,93 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-diisobutylfluoren
	1,5 g (3,86 mmol) 2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol
	0,01 g PTKs

	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	10 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3031, 2953, 2927, 2866, 1629, 1603, 1459, 1434, 1332, 1246, 1169, 1121, 809, 796	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.49 (d, 12H), 0.89 (t, 6H), 0.98 (t, 6H), 1.00 (m, 2H), 1.27-1.46 (m, 16H), 2.12 (d, 4H), 2.12 (m, 2H), 3.94 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.17 (N-C _{Alk} ; d, 4H), 6.86 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.88 (s, 2H), 7.52 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.59 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.69 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.72 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.83 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.99 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.07 (C _{Ar} H, d, 2H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 11.4 (2C _{Alk}), 14.5(2C _{Alk}), 23.5 (2C _{Alk}), 24.8 (2C _{Alk}), 25.1 (2C _{Alk}), 25.2 (4C _{Alk}), 29.2 (2C _{Alk}), 31.5 (2C _{Alk}), 39.8 (2C _{Alk}), 47.6 (2 N-C _{Alk}), 51.0 (2C _{Alk}), 55.4, 56.0 (2 O-C _{Alk}), 94.0 (2C _{Ar}), 107.5 (2C _{Ar}), 107.7 (2C _{Ar}), 117.0 (2C _{Ar}), 119.0 (2C _{Ar}), 120.0 (2C _{Ar}), 120.4 (2C _{Ar}), 121.4 (2C _{Ar}), 122.6 (2C _{Ar}), 123.1 (2C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 138.8 (2C _{Ar}), 140.4 (2C _{Ar}), 141.3 (2C _{Ar}), 142.1 (2C _{Ar}), 143.3 (2C _{Ar}), 151.9 (2C _{Ar}), 159.4 (2C _{Ar})	
MS (m/z in %):	892 [M ⁺ (100)], 793 (11), 693 (10), 347 (20), 297 (19)	
GPC	Mp: 895 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,22 ml (Oligomerenanlage)	
Ausbeute	1,31 g (76%) als weißen Feststoff	
Therm. Verhalten	g 59,9 n 134,2 i; T _{dec} : 371°C	

2,7-Bis[9-isobutyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren
CFC[2-3,4,2-3]OC₁



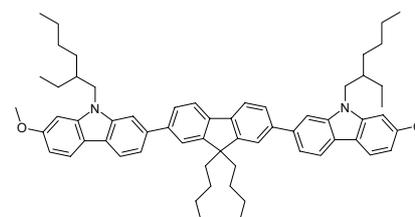
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 5/1 und Umkristallisation aus Benzol	
Ansatz	1,00 g (1,93 mmol)	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,26 g (3,86 mmol)	2-Brom-9-isobutyl-7-methoxycarbazol
	0,01 g	PTKs
	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	10 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3059, 3019, 2953, 2927, 2866, 1629, 1603, 1458, 1435, 1335, 1250, 1204, 1172, 1131, 1058, 810	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.74 (t, 6H), 0.81 (m, 4H), 1.04 (d, 12H), 1.15 (sextet, 4H), 2.12 (m, 4H), 2.44 (nonet, 2H), 3.94 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.10 (N-C _{Alk} ; d, 4H), 6.85 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.88 (s, 2H), 7.53 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.59 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.69 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.71 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.83 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.00 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.08 (C _{Ar} H, d, 2H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.3 (2C _{Alk}), 21.2 (4C _{Alk}), 23.5 (2C _{Alk}), 26.5 (2C _{Alk}), 29.3	

(2C_{Alk}), 40.6 (2C_{Alk}), 51.2 (2 N-C_{Alk}), 55.6, 56.1 (2 O-C_{Alk}), 94.2 (2C_{Ar}), 107.5 (2C_{Ar}), 107.9 (2C_{Ar}), 117.0 (2C_{Ar}), 119.1 (2C_{Ar}), 120.0 (2C_{Ar}), 120.3 (2C_{Ar}), 121.4 (2C_{Ar}), 122.4 (2C_{Ar}), 122.6 (2C_{Ar}), 126.9 (2C_{Ar}), 138.8 (2C_{Ar}), 140.2 (2C_{Ar}), 141.6 (2C_{Ar}), 142.0 (2C_{Ar}), 143.2 (2C_{Ar}), 152.1 (2C_{Ar}), 159.4 (2C_{Ar})

MS (m/z in %): 780 [M⁺(100)], 637 (8), 390 (12), 347 (21), 297 (22)
 GPC Mp: 749 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,78 ml (Oligomerenanlage)
 Ausbeute 1,15 g (76%) als weißen Feststoff
 Therm. Verhalten g89n173rekr.176m205i ; T_{dec}: 349°C

2,7-Bis[9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol-2-yl]-
9,9-dibutylfluoren
CFC[2-6,4,2-6]OC₁



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 10/1	
Ansatz	1,00 g (1,93 mmol)	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,5 g (3,86 mmol)	2-Brom-9-(2-ethylhexyl)-7-methoxycarbazol
	0,01 g	PTKs
	0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
	10 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃

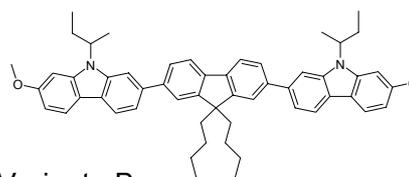
Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3061, 3030, 2954, 2927, 2870, 1629, 1603, 1458, 1334, 1334, 1247, 1193, 1170, 1122, 1057, 810

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.72 (t, 6H), 0.80 (m, 4H), 0.89 (t, 6H), 0.97 (t, 6H), 1.27-1.46 (m, 16H), 2.12 (m, 6H), 3.94 (O-C_{Alk}; s, 6H), 4.17 (N-C_{Alk}; d, 4H), 6.85-6.88 (m, 4H), 7.54 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.61 (C_{Ar}H, s, 2H), 7.70-7.73 (C_{Ar}H, s, 4H), 7.83 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.98 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.07 (C_{Ar}H, d, 2H)

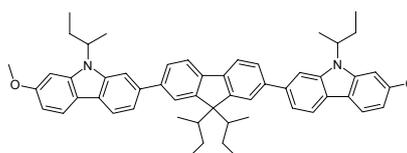
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 11.4 (2C_{Alk}), 14.3 (2C_{Alk}), 14.5 (2C_{Alk}), 23.50 (2C_{Alk}), 23.54 (2C_{Alk}), 24.8 (2C_{Alk}), 26.5 (2 C_{Alk}), 29.2 (2C_{Alk}), 31.5 (2C_{Alk}), 39.8 (2C_{Alk}), 40.7 (2C_{Alk}), 47.7 (2 N-C_{Alk}), 55.6, 56.0 (2 O-C_{Alk}), 94.0 (2C_{Ar}), 107.5 (2C_{Ar}), 107.7 (2C_{Ar}), 117.0 (2C_{Ar}), 119.0 (2C_{Ar}), 120.0 (2C_{Ar}), 120.4 (2C_{Ar}), 121.4 (2C_{Ar}), 122.3 (2C_{Ar}), 122.6 (2C_{Ar}), 126.8 (2C_{Ar}), 138.6 (2C_{Ar}), 140.2 (2C_{Ar}), 141.5 (2C_{Ar}), 142.1 (2C_{Ar}), 143.3 (2C_{Ar}), 152.1 (2C_{Ar}), 159.4 (2C_{Ar})

MS (m/z in %): 892 [M⁺(100)], 792 (9), 693 (6), 446 (10), 347 (28), 297 (21)
 GPC Mp: 899 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,19 ml (Oligomerenanlage)
 Ausbeute 1,21 g (70%) als weißen Feststoff
 Therm. Verhalten g 55,1 n 130,0 i; T_{dec}: 358°C

2,7-Bis[7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren**CFC[1-3,4,1-3]OC₁**

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 5/1; Umkristallisation aus Aceton	
Ansatz	1,00 g (1,93 mmol)	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,26 g (3,86 mmol)	2-Brom-7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol
	0,01 g (3,8*10 ⁻⁶ mol)	PTKs
	0,8 mg (1,1*10 ⁻⁵ mol)	Pd(OAc) ₂
	3,4 mg	(o-tol) ₃ P
	10 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3058, 2956, 2927, 2868, 1629, 1601, 1458, 1436, 1333, 1211, 1173, 1131, 1041, 813, 802	
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.74 (t, 6H), 0.80 (m, 4H), 0.87 (t, 6H), 1.16 (sextet, 4H), 1.74 (d, 6H), 2.06 (m, C _{HA-HB} , 2H), 2.11 (m, 4H), 2.38 (m, C _{HA-HB} , 2H), 3.94 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.70 (N-C _{Alk} ; tq, 2H), 6.87 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.52 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.70 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.83 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.00 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.07 (C _{Ar} H, d, 2H)	
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 12.6 (2C _{Alk}), 14.8 (2C _{Alk}), 20.1 (2C _{Alk}), 24.0 (2C _{Alk}), 27.1 (2C _{Alk}), 29.0 (2C _{Alk}), 41.2 (2C _{Alk}), 54.0 (2 N-C _{Alk}), 56.2, 56.7 (2 O-C _{Alk}), 96.2 (br, 2C _{Ar}), 107.7 (2C _{Ar}), 109.5 (br, 2C _{Ar}), 118.2 (2C _{Ar}), 119.5 (2C _{Ar}), 120.6 (2C _{Ar}), 120.9 (2C _{Ar}), 121.9 (2C _{Ar}), 123.0 (2C _{Ar}), 123.7 (2C _{Ar}), 127.4 (2C _{Ar}), 139.1 (2C _{Ar}), 140.8 (2C _{Ar}), 141.7 (2C _{Ar}), 142.3(2C _{Ar}), 142.8(2C _{Ar}), 152.7 (2C _{Ar}), 159.7 (2C _{Ar})	
MS (m/z in %):	780 [M ⁺ (100)], 390 (12), 361 (22), 311 (18)	
GPC	Mp: 738 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,82 ml (Oligomerenanlage)	
Ausbeute	1,05 g (71%) als weißen Feststoff	
Therm. Verhalten	g101i ;T _{dec} : 370°C	

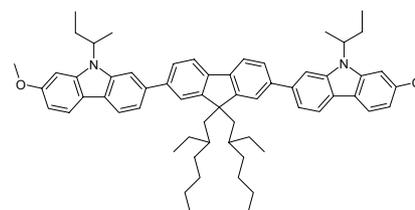
2,7-Bis[9-(1-methylpropyl)-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-di-(1-methylpropyl)-fluoren**CFC[1-3,2-3,1-3]OC₁**

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 5/1	
Ansatz	1,00 g (1,93 mmol)	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxa-

	1,26 g (3,86 mmol)	borolan-2-yl)-9,9-di-(1-methylpropyl)-fluoren 2-Brom-7-methoxy-9-(1-methylpropyl)- carbazol
	0,01 g ($7,5 \cdot 10^{-5}$ mol)	PTKs
	0,017 g ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mol)	Pd(OAc) ₂
	0,069 g	(o-tol) ₃ P
	10 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹):	3029, 2962, 2931, 2873, 2831, 1629, 1602, 1456, 1436, 1333, 1206, 1172, 1130, 1042, 809
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	: 0.80-0.96 (m, 20H), 1.28-1.39 (m, 2H), 1.74 (d, 6H), 1.97-2.14 (m, 2H), 2.27-2.44 (m, 4H), 3.94 (O-C _{Alk} ; s, 6H), 4.69 (N-C _{Alk} ; tq, 2H), 6.86 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.50 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.68-7.76 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.81 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.99 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.06 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):	Diastereomerenengemisch: 12.1 (2C _{Alk}), 13.33/13.43(2C _{Alk}), 14.35/14.52 (2C _{Alk}), 19.5 (2C _{Alk}), 24.53/24.79 (2C _{Alk}), 28.5 (2 C _{Alk}), 40.7 (2C _{Alk}), 53.4 (2 N-C _{Alk}), 56.1 (2 O-C _{Alk}), 62.5, 95.5 (2C _{Ar}), 107.1 (2C _{Ar}), 108.9 (2C _{Ar}), 117.6 (2C _{Ar}), 119.0 (2C _{Ar}), 119.9 (2C _{Ar}), 120.0 (2C _{Ar}), 121.3 (2C _{Ar}), 123.1 (2C _{Ar}), 123.8 (2C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 138.7 (2C _{Ar}), 140.8 (2C _{Ar}), 141.0 (2C _{Ar}), 141.34/141.42 (2C _{Ar}), 142.2 (2C _{Ar}), 151.06/151.33 (2C _{Ar}), 159.1 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):		780 [M ⁺ (100)], 723 (13), 694 (18), 665 (10), 390 (9), 333 (9), 318 (15)
GPC		Mp: 708 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 28,96 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute		1,39 g (95%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten		g188i; T _{dec} : 340°C

2,7-Bis[7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
CFC[1-3,2-6,1-3]OC₁



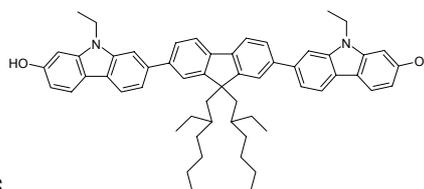
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Toluol 1/4	
Ansatz	1,00 g (1,56 mmol)	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
	1,03 g (3,11 mmol)	2-Brom-7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol
	0,01 g ($6,2 \cdot 10^{-5}$ mol)	PTKs
	0,014 g ($1,9 \cdot 10^{-4}$ mol)	Pd(OAc) ₂
	0,057 g	(o-tol) ₃ P
	10 ml	Toluol
	5 ml	2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung		
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹):	3061, 2956, 2924, 2870, 1629, 1602, 1458, 1426, 1259,

	1206, 1173, 1130, 1042, 810
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 0.57-0.70 (m, 14H), 0.78-0.98 (m, 22H), 1.74 (d, 6H), 2.08 ($\text{C}_{\text{HA-HB}}$, m, 2H), 2.14 (m, 4H), 2.36 ($\text{C}_{\text{HA-HB}}$, m, 2H), 3.95 (O-C_{Alk} ; s, 6H), 4.68 (N-C_{Alk} ; m, 2H), 6.86 (C_{ArH} , dd, 2H), 7.00 (s, 2H), 7.48 (C_{ArH} , m, 2H), 7.64-7.72 (C_{ArH} , m, 6H), 7.81 (C_{ArH} , d, 2H), 8.00 (C_{ArH} , d, 2H), 8.07 (C_{ArH} , d, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 10.47/10.51 (2C_{Alk}), 11.66/11.69 (2C_{Alk}), 14.0 (2C_{Alk}), 19.0 (2C_{Alk}), 22.8 (2C_{Alk}), 27.2 (2C_{Alk}), 28.0 (2C_{Alk}), 28.2 (2C_{Alk}), 34.0 (2C_{Alk}), 34.7 (2C_{Alk}), 44.6 (2C_{Alk}), 53.0 (2 N-C_{Alk}), 55.1, 55.7 (2 O-C_{Alk}), 95.1 (br, 2C_{Ar}), 106.7 (2C_{Ar}), 108.6 (br, 2C_{Ar}), 117.2 (2C_{Ar}), 118.4/118.5/118.6 (2C_{Ar}), 119.5 (2C_{Ar}), 119.8 (2C_{Ar}), 120.9 (2C_{Ar}), 122.6 (2C_{Ar}), 123.1/123.3/123.5 (2C_{Ar}), 126.6 (2C_{Ar}), 138.4/138.5/138.6 (2C_{Ar}), 140.1 (2C_{Ar}), 140.62/140.69 (2C_{Ar}), 140.8/140.9 (2C_{Ar}), 141.77/141.80 (2C_{Ar}), 151.2 (2C_{Ar}), 158.7 (2C_{Ar})
MS (m/z in %):	892 [$\text{M}^+(100)$], 681 (24), 652 (8), 447 (15), 432 (18), 418 (14), 311 (22)
GPC	Mp: 843 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 29,02 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,93 g (67%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	g 64 n 144 i; T_{dec} : 342 °C

9.4.4.2 Synthese der Reaktivmesogene

2,7-Bis[9-ethyl-7-hydroxycarbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren **CFC[2,2-6,2]OH**

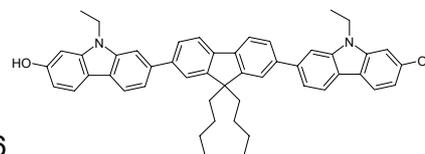


Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/Essigester 1/1
Ansatz	4,50 g (5,37 mmol) 2,7-Bis[9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
	21,5 ml (21,5 mmol) 1 molare BBr_3 -Lösung in CH_2Cl_2
	70 ml CH_2Cl_2 abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3298, 3058, 2954, 2918, 2854, 1635, 1605, 1582, 1456, 1376, 1350, 1324, 1219, 1192, 1119, 1080, 964, 869, 815, 797
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 0.56-0.71 (m, 14H), 0.75-1.01 (m, 16H), 1.47 (t, 6H), 2.14 (m, 4H), 4.36 (N-C_{Alk} ; q, 4H), 5.07 (OH; s, 2H), 6.75 (C_{ArH} , dd, 2H), 6.87 (C_{ArH} , d, 2H), 7.50 (C_{ArH} , m, 2H), 7.57 (C_{ArH} , m, 2H), 7.68 (C_{ArH} , m, 2H), 7.71 (C_{ArH} , s, 2H), 7.81 (C_{ArH} , d, 2H), 7.94 (C_{ArH} , d, 2H), 8.05 (C_{ArH} , d, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 10.82/10.85 (2C_{Alk}), 14.0 (2C_{Alk}), 14.5 (2C_{Alk}), 23.2 (2C_{Alk}), 27.6 (2C_{Alk}), 28.6 (2C_{Alk}), 34.4 (2C_{Alk}), 35.2 (2C_{Alk}), 38.0 (2 N-C_{Alk}), 44.9 (2C_{Alk}), 55.5, 95.3 (2C_{Ar}), 107.2 (2C_{Ar}), 108.4 (2C_{Ar}), 117.3 (2C_{Ar}), 119.05/119.16/119.28 (4C_{Ar}), 120.04/120.22 (2C_{Ar}), 121.7 (2C_{Ar}), 122.7 (2C_{Ar}), 123.66/123.79

	(2C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 139.13/139.19 (2C _{Ar}), 140.5 (2C _{Ar}), 140.9 (2C _{Ar}), 141.00/141.11 (2C _{Ar}), 142.4 (2C _{Ar}), 151.7 (2C _{Ar}), 155.3 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	808 [M ⁺ (100)], 597 (23), 404 (18)
GPC	Mp: 893 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 28,21 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	3,37 g (78%) als hellgelben Feststoff

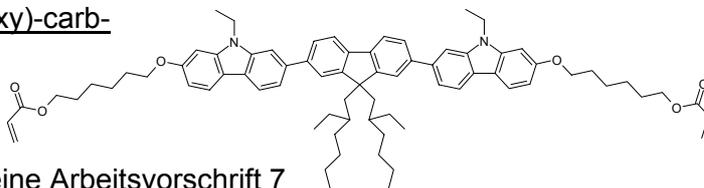
2,7-Bis[9-ethyl-7-hydroxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren
CFC[2,4,2]OH



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 6

Aufreinigung	Flashchromatographie in Hexan/THF 5/4
Ansatz	4,62 g (5,88 mmol) 2,7-Bis[9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren
	23,5 ml (23,5 mmol) 1molare BBr ₃ -Lösung in CH ₂ Cl ₂
	70 ml CH ₂ Cl ₂ abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3241, 3011, 2950, 2925, 2855, 1630, 1602, 1456, 1439, 1373, 1324, 1216, 1187, 1119, 1083, 1055, 960, 811, 794
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 0.59 (t, 6H), 0.60 (m, 4H), 1.03 (sextett, 4H), 1.31 (t, 6H), 2.13 (m, 4H), 4.40 (N-C _{Alk} ; q, 4H), 6.71 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.89 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.50 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.77 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.82-7.92 (C _{Ar} H, m, 8H), 8.02 (C _{Ar} H, d, 2H), 9.59 (HO-C _{Alk} , s, 2H)
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆)	δ (ppm): 13.9 (2C _{Alk}), 14.1 (2C _{Alk}), 22.8 (2C _{Alk}), 26.3 (2C _{Alk}), 37.2 (2 N-C _{Alk}), ~40 (n.d., 2C _{Alk}), 55.2, 95.2 (2C _{Ar}), 107.0 (2C _{Ar}), 108.9 (2C _{Ar}), 115.1 (2C _{Ar}), 118.3 (2C _{Ar}), 119.8 (2C _{Ar}), 120.5 (2C _{Ar}), 121.5 (2C _{Ar}), 122.5 (4C _{Ar}), 126.4 (2C _{Ar}), 136.9 (2C _{Ar}), 139.6 (2C _{Ar}), 140.6 (4C _{Ar}), 142.3 (2C _{Ar}), 151.6 (2C _{Ar}), 157.2 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	696 [M ⁺ (100)], 596 (13), 348 (17), 283 (22)
GPC	Mp: 779 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 29,27 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	3,14 g (77%) als hellgelben Feststoff

2,7-Bis[9-ethyl-7-(6-acryloyloxyhexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
CFC[2,2-6,2]OC₆OAc



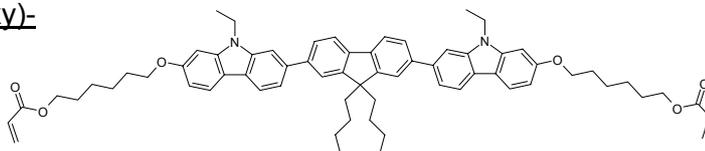
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 7

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/THF 3/2
Ansatz	0,50 g (0,62 mmol) 2,7-Bis[9-ethyl-7-hydroxycarbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren
	0,26 g (1,34 mmol) Chlorhexylacrylat
	0,20 g NaI
	0,34 g K ₂ CO ₃
	10 ml DMF
	0,08 g Stabilisator

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3051, 2929, 2855, 1722, 1627, 1603, 1457, 1406, 1326, 1278, 1195, 1121, 1056, 991, 967, 802
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):): 0.57-0.71 (m, 14H), 0.76-1.02 (m, 16H), 1.43-1.64 (m, 14H), 1.75 (quintet, 4H), 1.89 (quintet, 4H), 2.15 (m, 4H), 4.11 (O-C _{Alk} , t, 4H), 4.20 (O-C _{Alk} , t, 4H), 4.38 (N-C _{Alk} ; q, 4H), 5.82 (HC=CH _c H _t , dd, 2H), 6.13 (HC=CH _c H _t , dd, 2H), 6.41 (HC=CH _c H _t , dd, 2H), 6.86 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.89 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.50 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.58 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.69 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.72 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.81 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.98 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.06 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomeregemisch: 10.82/10.86 (2C _{Alk}), 14.1 (2C _{Alk}), 14.4 (2C _{Alk}), 23.2 (2C _{Alk}), 26.22 (2C _{Alk}), 26.28 (2C _{Alk}), 27.5 (2C _{Alk}), 28.6 (2C _{Alk}), 29.0 (2C _{Alk}), 29.8(2C _{Alk}), 34.4 (2C _{Alk}), 35.1 (2C _{Alk}), 37.9 (2 N-C _{Alk}), 44.9 (2C _{Alk}), 55.5, 65.0(2 O-C _{Alk}), 68.6(2 O-C _{Alk}), 94.1, 107.1, 108.0, 117.1, 119.1, 120.0, 120.2, 121.5, 122.6, 123.6, 126.9, 129.0 (C=C), 131.0 (C=C), 139.1, 140.5, 141.0, 141.1, 142.2, 151.6, 158.9, 166.7 (C=O)
MS (m/z in %):	1116 [M ⁺ (100)], 961 (15), 905 (15), 750 (19), 596 (28), 558 (22), 404 (33)
GPC	Mp: 1447 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 27,72 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,45g (65%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	g 15,0 n 124,8 i

2,7-Bis[9-ethyl-7-(6-acryloyloxyhexyloxy)-
carbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren
CFC[2,4,2]O₆OAc



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 7

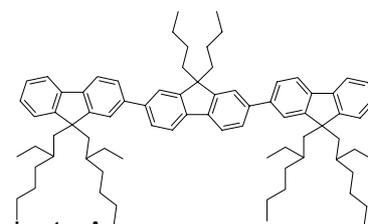
Aufreinigung	Flashchromatographie in Hexan/Essigester 2/1
Ansatz	0,98 g (1,4 mmol) 2,7-Bis[9-ethyl-7-hydroxycarbazol-2-yl]-9,9-dibutylfluoren
	0,8 g (4,2 mmol) Chlorhexylacrylat
	0,63 g NaI
	0,77 g K ₂ CO ₃
	15 ml DMF
	0,08 g Stabilisator

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3031, 2928, 2858, 1717, 1633, 1604, 1458, 1439, 1408, 1275, 1205, 1197, 1123, 1054, 993, 816, 806
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):): 0.72 (t, 6H), 0.81 (m, 4H), 1.12 (sextet, 4H), 1.46 (t, 6H), 1.49-1.71 (m, 14H), 1.74 (quintett, 4H), 1.88 (quintett, 4H), 2.12 (m, 4H), 4.11 (O-C _{Alk} , t, 4H), 4.19 (O-C _{Alk} , t, 4H), 4.39 (N-C _{Alk} ; q, 4H), 5.81 (HC=CH _c H _t , dd, 2H), 6.12 (HC=CH _c H _t , dd, 2H), 6.40 (HC=CH _c H _t , dd, 2H), 6.85 (C _{Ar} H, dd, 2H), 6.88 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.52 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.61 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.69 (C _{Ar} H, s, 2H), 7.71 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.82 (C _{Ar} H,

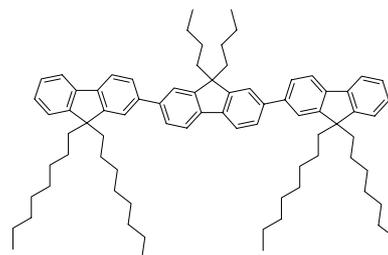
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	d, 2H), 7.99 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 2H), 8.06 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 2H) δ (ppm): 13.7 (2C_{Alk}), 13.8 (2C_{Alk}), 23.0 (2C_{Alk}), 25.7 (2C_{Alk}), 25.8 (2C_{Alk}), 26.0 (2C_{Alk}), 28.5 (2C_{Alk}), 29.3 (2C_{Alk}), 37.4 (2 N- C_{Alk}), 40.2 (2C_{Alk}), 55.2, 64.4 (2 O- C_{Alk}), 68.2 (2 O- C_{Alk}), 93.7, 106.6, 107.6, 116.6, 118.6, 119.6, 119.8, 121.0, 121.8, 122.3, 126.3, 128.5 (C=C), 130.4 (C=C), 138.3, 139.8, 140.6, 141.1, 141.8, 151.6, 158.5, 166.2 (C=O)
MS (m/z in %):	1004 [M^+ (100)], 849 (11), 595 (16), 502 (10), 348 (44), 283 (42), 44 (52)
GPC	Mp: 1351 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 27,96 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,80 g (65%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	g 32,6 n 119,9 i

9.4.4.3 Synthese gemischter Pentamere

9',9'-Dibutyl-9,9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2':7',2'']terfluoren

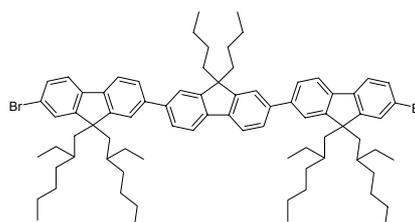
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/ CHCl_3 10/1
Ansatz	18,95 g (0,367 mol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren 8,00 g (0,183 mol) 2,7-Dibrom-9,9-dibutylfluoren 0,02 g PTKs 0,08 g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 35 ml Toluol 20 ml 2 m K_2CO_3
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3058, 3015, 2954, 2926, 2854, 1465, 1450, 1403, 1377, 1256, 885, 817, 739
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 0.51-1,02 (m, 70H), 1.15 (sextet, 4H), 1.95-2.20 (m, 12H), 7.25-7.45 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 6H), 7.57-7.68 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 8H), 7.73-7.83 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 6H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): Diastereomeregemisch: 10.27/10.30/10.42 (4C_{Alk}), 13.8 (2C_{Alk}), 14.0 (4C_{Alk}), 22.70/22.72/22.75(4C_{Alk}), 23.1 (2C_{Alk}), 26.1 (2C_{Alk}), 26.9/27.3 (4C_{Alk}), 28.07/28.13/28.22 (4C_{Alk}), 33.7/34.0 (4C_{Alk}), 34.7 (4C_{Alk}), 40.2 (2C_{Alk}), 44.5 (4C_{Alk}), 54.97(2C_{Alk}), 55.00, 119.6/119.7/119.9 (4C_{Ar}), 121.39/121.46/121.54 (4C_{Ar}), 122.7/122.8/122.9 (2C_{Ar}), 124.1 (2C_{Ar}), 126.0 (4C_{Ar}), 126.4/126.8 (4C_{Ar}), 139.86/139.95/140.05 (4C_{Ar}), 140.5 (2C_{Ar}), 140.69/140.75/140.83 (2C_{Ar}), 141.03/141.06 (2C_{Ar}), 150.58/150.64/150.70 (2C_{Ar}), 150.99/151.03/151.09 (2C_{Ar}), 151.6 (2C_{Ar})
GPC	Mp: 1130 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 27,45 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	18,56 g (96%) als hellgelbes Glas

9',9'-Dibutyl-9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine
Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Hexan/CHCl ₃ 10/1
Ansatz	18,95 g (0,367 mol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren
	8,00 g (0,183 mol) 2,7-Dibrom-9,9-dibutyl-fluoren
	0,02 g PTKs
	0,08 g Pd(PPh ₃) ₄
	35 ml Toluol
	20 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3058, 3015, 2954, 2926, 2854, 1465, 1450, 1403, 1377, 1256, 885, 817, 739
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.70-0,88 (m, 30H), 1.02-1.30 (m, 44H), 1.95-2.20 (m, 12H), 7.27-7.39 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.60-7.86 (C _{Ar} H, m, 14H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.2 (2C _{Alk}), 14.4 (4C _{Alk}), 22.9 (4C _{Alk}), 23.5 (2C _{Alk}), 24.2 (4C _{Alk}), 26.5 (2C _{Alk}), 29.6 (8C _{Alk}), 30.4 (4C _{Alk}), 32.2 (4C _{Alk}), 40.7 (2C _{Alk}), 40.8 (4C _{Alk}), 55.6 (2C _{Alk}), 55.7, 120.1 (2C _{Ar}), 120.3 (4C _{Ar}), 121.8 (4C _{Ar}), 123.3 (2C _{Ar}), 126.4 (2C _{Ar}), 126.5 (2C _{Ar}), 127.2 (2C _{Ar}), 127.4 (2C _{Ar}), 140.4 (2C _{Ar}), 140.75 (2C _{Ar}), 140.82 (2C _{Ar}), 140.9 (2C _{Ar}), 141.2 (2C _{Ar}), 151.4 (2C _{Ar}), 151.9 (2C _{Ar}), 152.2 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	1054 [M ⁺ (100)], 842 (5), 527 (7), 415 (6), 302 (6), 57 (17)
GPC	Mp: 1305 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 27,01 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	17,63 g (91%) als hellgelbes Glas

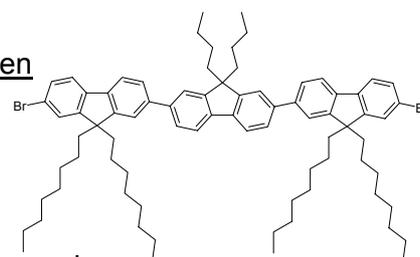
7,7''-Dibrom-9',9'-dibutyl- -9,9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 8

Aufreinigung	Säulenchromatographie Hexan/Chloroform 12/1 und Umkristallisation aus Aceton
Ansatz	7,00 g (6,63 mmol) 9',9'-Dibutyl-9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren
	0,75 ml (14,6 mmol) Brom
	11,2 mg FeCl ₃
	30 ml CHCl ₃
Charakterisierung	

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3058, 3015, 2954, 2926, 2854, 1465, 1450, 1403, 1377, 1256, 885, 817, 739
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.54-1.02 (m, 70H), 1.13 (m, 4H), 1.91-2.18 (m, 12H), 7.47 (C _{Ar} H, dd, 2H), 7.52-7.55 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.58-7.65 (C _{Ar} H, m, 10H), 7.73-7.82 (C _{Ar} H, m, 4H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomerengemisch: 10.67/10.77/10.80 (4C _{Alk}), 14.2 (2C _{Alk}), 14.3/14.4 (4C _{Alk}), 23.1 (4C _{Alk}), 23.4 (2C _{Alk}), 26.5 (2C _{Alk}), 27.3/27.5/27.6 (4C _{Alk}), 28.45/28.50/28.64 (4C _{Alk}), 34.1/34.3 (4C _{Alk}), 35.0/35.1 (4C _{Alk}), 40.5 (2C _{Alk}), 44.6/44.8 (4C _{Alk}), 55.3/55.5 (2C _{Alk}), 55.6, 120.0/120.1 (4C _{Ar}), 120.8, 121.9 (2C _{Ar}), 123.3 (2C _{Ar}), 124.5 (2C _{Ar}), 126.4/126.6 (4C _{Ar}), 127.7/127.8 (4C _{Ar}), 130.3 (2C _{Ar}), 139.7 (2C _{Ar}), 140.2/140.3 (2C _{Ar}), 140.8 (2C _{Ar}), 141.14/141.22/141.40 (2C _{Ar}), 151.0/151.1/151.4 (2C _{Ar}), 152.1 (2C _{Ar}), 153.4 (2C _{Ar})
GPC	Mp: 1175 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 27,34 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	7,97 g (quantitativ) als weißer pulveriger Feststoff

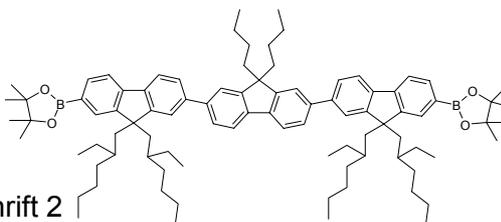
7,7''-Dibrom-9,9'-dibutyl-9,9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 8

Aufreinigung	Umkristallisation aus Aceton und Isopropanol
Ansatz	17,65 g (0,0167 mol) 9,9'-Dibutyl-9,9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']-terfluoren
	1,8 ml (0,035 mol) Brom
	0,68 g FeCl ₃
	13 ml CHCl ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3031, 2954, 2925, 2853, 1454, 1403, 1376, 1253, 1131, 1061, 1000, 882, 812, 755
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.62-0.88 (m, 12H), 0.73 (t, 6H), 0.81 (t, 12H), 1.09-1.28 (m, 44H), 1.91-2.15 (m, 12H), 7.45-7.49 (C _{Ar} H, m, 4H), 7.58-7.68 (C _{Ar} H, m, 10H), 7.75 (C _{Ar} H, d, 2H), 7.82 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 13.8 (2C _{Alk}), 14.1 (4C _{Alk}), 22.6 (4C _{Alk}), 23.1 (2C _{Alk}), 23.8 (4C _{Alk}), 26.1 (2C _{Alk}), 29.1 (8C _{Alk}), 29.9 (4C _{Alk}), 31.8 (4C _{Alk}), 40.3 (6C _{Alk}), 55.3, 55.5 (2C _{Alk}), 120.0 (4C _{Ar}), 121.0 (2C _{Ar}), 121.1 (2C _{Ar}), 121.4 (4C _{Ar}), 126.6 (2C _{Ar}), 130.0 (8C _{Ar}), 139.3 (2C _{Ar}), 139.8 (2C _{Ar}), 140.1 (2C _{Ar}), 140.3 (2C _{Ar}), 140.9 (2C _{Ar}), 151.1 (2C _{Ar}), 151.8 (2C _{Ar}), 153.3 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	1210/1212/1214 [M ⁺ (100)], 724 (17), 606 (7), 492/494 (5), 57 (15)
GPC	Mp: 1375 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 26,84 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	20,2 g (quantitativ) als weiße Kristalle

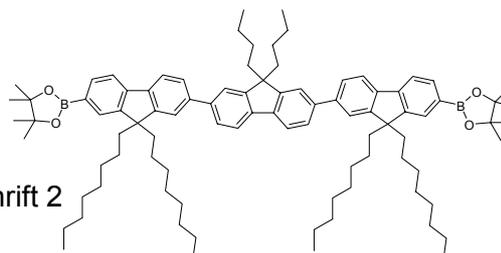
7,7''-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren



Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Toluol/Hexan 1/1
Ansatz	10,1 g (8,323 mmol) 7,7''-Dibrom-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren
	10,9 ml (0,0175 mol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	3,92 ml (0,0192 mol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	250 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): (3030), 3957, 2926, 2877, 2856, 1609, 1459, 1417, 1353, 1308, 1271, 1145, 1080, 963, 868, 815.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):): 0.68-0.86 (m, 30H), 1.08-1.22 (m, 44H), 1.40 (s, 24H), 1.98-2.15 (m, 12H), 7.58-7.88 (C _{Ar} H, m, 18H)
Ausbeute	10,0 g glasartiger Feststoff (Produktgemisch)

7,7''-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren

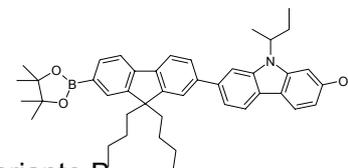


Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Toluol/Hexan 1/1
Ansatz	14,62 g (0,012 mol) 7,7''-Dibrom-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren
	16,2 ml (0,0259 mol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
	5,65 ml (0,0277 mol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
	350 ml THF abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3054, 2954, 2926, 2854, 1609, 1570, 1459, 1414, 1378, 1355, 1310, 1257, 1144, 1080, 963, 863, 816
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm):): 0.68-0.86 (m, 30H), 1.08-1.22 (m, 44H), 1.40 (s, 24H), 1.98-2.15 (m, 12H), 7.58-7.88 (C _{Ar} H, m, 18H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 15.0 (2C _{Alk}), 15.2 (4C _{Alk}), 23.8 (4C _{Alk}), 23.9 (4C _{Alk}), 24.3 (2C _{Alk}), 24.9 (4C _{Alk}), 26.1 (4C _{Alk}), 30.3 (4C _{Alk}), 31.2 (6C _{Alk}), 33.0 (4C _{Alk}), 41.3 (6C _{Alk}), 56.4 (3C _{Alk}), 84.9 (4C-O), 120.2 (2C _{Ar}), 121.1 (2C _{Ar}), 121.5 (2C _{Ar}), 122.8 (4C _{Ar}), 127.2 (2C _{Ar}), 127.4 (2C _{Ar}), (n.d. C _{Ar} -B), 130.1 (2C _{Ar}), 135.0 (2C _{Ar}), 141.2 (2C _{Ar}), 141.4 (2C _{Ar}), 141.6 (2C _{Ar}),

	142.1 (2C _{Ar}), 145.0 (2C _{Ar}), 151.4 (2C _{Ar}), 152.9 (2C _{Ar}), 153.3 (2C _{Ar})
GPC	Mp: 1575 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 26,44 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	9.93 g (63%) als glasartiger Feststoff

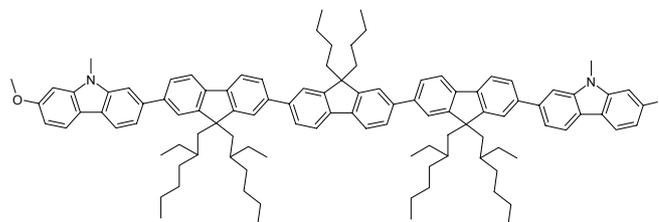
2-[9,9-Dibutyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-fluoren-2-yl]-7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol



Die Darstellung erfolgt ähnlich allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante B

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Toluol/Hexan 3/1
Ansatz	2,59 g (4,86 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dibutylfluoren
	1,08 g (3,25 mmol) 2-Brom-7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol
	0,01 g (0,018 mmol) PTKs
	0,015 g (0,055 mmol) Pd(OAc) ₂
	0,059 g (o-tol) ₃ P
	20 ml Toluol
	10 ml 2 m K ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3029, 2956, 2929, 2870, 1630, 1605, 1575, 1460, 1437, 1354, 1260, 1206, 1142, 1110, 1043, 963, 828, 813, 795
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.61-0.74 (m, 4H), 0.69 (t, 6H), 0.86 (t, 3H), 1.10 (sextet, 4H), 1.40 (s, 12H), 1.73 (d, 3H), 1.99-2.10 (m, 5H), 2.26-2.54 (m, 1H), 3.94 (O-C _{Alk} , s, 3H), 4.60-4.76 (N-C _{Alk} , m, 1H), 6.86 (C _{Ar} H, dd, 1H), 6.99 (C _{Ar} H, d, 1H), 7.49 (C _{Ar} H, dd, 1H), 7.66-7.86 (C _{Ar} H, m, 7H), 7.99 (C _{Ar} H, d, 1H), 8.06 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 12.1, 14.2 (2C _{Alk}), 19.5, 23.5 (2C _{Alk}), 25.3 (4C _{Alk}), 26.4 (2C _{Alk}), 28.4, 40.5 (2C _{Alk}), 53.4 (N-C _{Alk}), 55.5, 56.1 (O-C _{Alk}), 84.1 (2 B-C _{Alk}), 107.1, 109.1, 117.6, 118.9, 119.4, 120.0, 120.7, 121.3, 122.4, 123.1, 126.7, n.d. (C _{Ar} -B), 129.3, 134.2, 138.5, 140.2, 142.2, 144.3 (2C _{Ar}), 150.6 (2C _{Ar}), 152.4 (2C _{Ar}), 159.1
GPC	Mp: 659 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 29,19 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	1,24 g (58%) als weißer Feststoff

7,7''-Bis(7-methoxy-9-methylcarbazol-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren CFFFC[1,2-6,4,2-6,1]OC₁



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

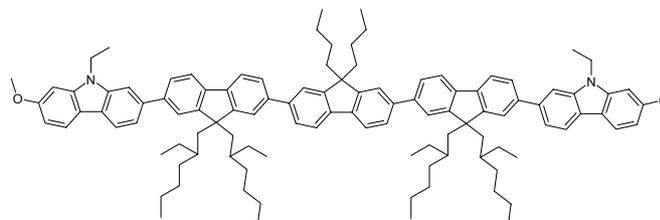
Aufreinigung	Säulenchromatographie in THF/Hexan 4/1
Ansatz	0,5 g (0,41 mmol) 7,7''-Dibrom-9',9'-dibutyl-9,9,9'',9''-tetrakis(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren
	0,29 g (0,87 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-

	yl)-7-methoxy-9-methylcarbazol
0,01 g	PTKs
0,04 g	Pd(PPh ₃) ₄
8 ml	Toluol
5 ml	2 m Na ₂ CO ₃

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3058, 3039, 2954, 2926, 2856, 1606, 1457, 1339, 1239, 1210, 1119, 1056, 1037, 996, 941, 811
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.59-1.03 (m, 70H), 1.17 (m, 4H), 2.06-2.25 (m, 12H), 3.90 (N-C _{Alk} , s, 6H), 3.98 (O-C _{Alk} , s, 6H), 6.86-6.89 (C _{Ar} H, m, 4H), 7.49-7.53 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.59-7.74 (C _{Ar} H, m, 14H), 7.81-7.84 (C _{Ar} H, m, 6H), 7.98 (C _{Ar} H, d, 2H), 8.06 (C _{Ar} H, d, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): Diastereomeregemisch: 10.8/10.9 (4C _{Alk}), 14.2 (2C _{Alk}), 14.4 (4C _{Alk}), 23.2 (4C _{Alk}), 23.5 (2C _{Alk}), 26.5 (2C _{Alk}), 27.6/27.7 (4C _{Alk}), 28.6/28.7 (4C _{Alk}), 29.5 (2 N-C _{Alk}), 34.3/34.5 (4C _{Alk}), 35.18/35.24 (4C _{Alk}), 40.6 (2C _{Alk}), 44.9 (4C _{Alk}), 55.5 (3C _{Alk}), 56.1 (2 O-C _{Alk}), 93.4 (2C _{Ar}), 107.2 (2C _{Ar}), 107.8 (2C _{Ar}), 117.0 (2C _{Ar}), 119.1 (2C _{Ar}), 119.2 (2C _{Ar}), 120.0 (2C _{Ar}), 120.3 (4C _{Ar}), 121.4 (2C _{Ar}), 121.9 (2C _{Ar}), 122.5 (2C _{Ar}), 123.2 (4C _{Ar}), 123.6 (4C _{Ar}), 126.4/126.5 (4C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 139.1 (2C _{Ar}), 140.3/140.4 (4C _{Ar}), 140.7 (2C _{Ar}), 141.0/141.1/141.2 (2C _{Ar}), 142.1 (2C _{Ar}), 143.3 (2C _{Ar}), 151.7 (4C _{Ar}), 152.1 (2C _{Ar}), 159.6 (2C _{Ar})
MS (m/z in %):	1472 [M ⁺ (100)], 1261(18), 1049 (11)
GPC	Mp: 1530 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 26,53 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,26 g (43%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	g 83.9 n >330 i; T _{dec} : 357°C

7,7''-Bis(9-ethyl-7-methoxy-carbazol-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetrakis-(2-ethyl-hexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren
CFFFC[2,2-6,4,2-6,2]OC₁

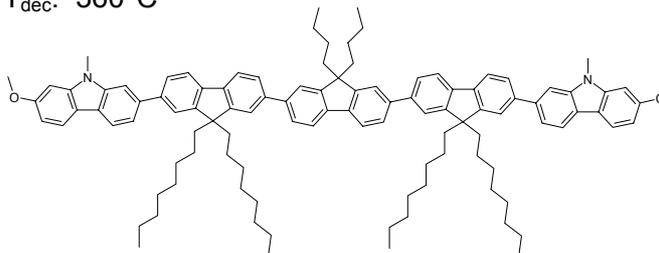


Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in THF/Hexan 5/1
Ansatz	0,5 g (0,41 mmol) 7,7''-Dibrom-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetrakis-(2-ethylhexyl)-[2,2';7',2'']terfluoren
	0,30 g (0,87 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-ethyl-7-methoxycarbazol
	0,01 g PTKs
	0,04 g Pd(PPh ₃) ₄
	8 ml Toluol
	5 ml 2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3050, 3018, 2955, 2926, 2857, 1630, 1606, 1457, 1437, 1326, 1224, 1207, 1122, 1058, 1039, 811

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm):): 0.59-1.03 (m, 70H), 1.17 (m, 4H), 1.51 (t, 6H), 2.07-2.25 (m, 12H), 3.98 (O- C_{Alk} , s, 6H), 4.41 (N- C_{Alk} , q, 4H), 6.87-6.91 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 7.49-7.55 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 2H), 7.58-7.74 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 14H), 7.82-7.85 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 6H), 8.01 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 2H), 8.08 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): Diastereomeregemisch: 11.12/11.16/11.22 (4C_{Alk}), 14.4/14.5 (4C_{Alk}), 14.7 (4C_{Alk}), 23.5 (4C_{Alk}), 23.8 (2C_{Alk}), 26.9 (2C_{Alk}), 27.9/28.0 (4C_{Alk}), 28.88/28.95/28.99 (4C_{Alk}), 34.7/34.8 (4C_{Alk}), 35.5/35.6 (4C_{Alk}), 38.3 (2 N- C_{Alk}), 41.0 (2C_{Alk}), 45.1 (4C_{Alk}), 55.8 (3C_{Alk}), 56.4 (2 O- C_{Alk}), 93.8 (2C_{Ar}), 107.5 (2C_{Ar}), 107.9 (2C_{Ar}), 117.5 (2C_{Ar}), 119.4/119.5/199.6 (2C_{Ar}), 120.4 (2C_{Ar}), 120.6 (4C_{Ar}), 121.9 (2C_{Ar}), 122.3 (2C_{Ar}), 123.0 (2C_{Ar}), 123.5/123.6 (4C_{Ar}), 123.9/140.0/140.1 (4C_{Ar}), 126.9 (4C_{Ar}), 127.3 (2C_{Ar}), 139.37/139.43 (2C_{Ar}), 140.6/140.7 (4C_{Ar}), 140.7 (2C_{Ar}), 141.0 (2C_{Ar}), 141.3/141.4/141.5/141.6 (4C_{Ar}), 142.6 (2C_{Ar}), 152.0 (4C_{Ar}), 152.4 (2C_{Ar}), 159.9 (2C_{Ar})
MS (m/z in %):	1501 [M^+ (100)], 1289 (33), 1078 (18), 750 [M^{2+} (45)], 645 (36), 539 (52), 532 (29), 57 (61)
GPC	Mp: 1609 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 26,38 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,36 g (58%) als hellgelben Feststoff
Therm. Verhalten	g 79.9 n >330 i; T_{dec} : 360°C

7,7''-Bis(7-methoxy-9-methylcarbazol-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2':7',2'']terfluoren
CFFFC[1,8,4,8,1]OC₁



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung	Säulenchromatographie in Toluol
Ansatz	1,0 g (0,77 mmol) 7,7''-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2':7',2'']terfluoren
	0,46 g (1,57 mmol) 2-Brom-7-methoxy-9-methyl-carbazol
	0,01 g PTKs
	0,04 g Pd(PPh ₃) ₄
	15 ml Toluol
	10 ml 2 m Na ₂ CO ₃
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3031, 3011, 2952, 2925, 2853, 1633, 1606, 1457, 1436, 1339, 1239, 1210, 1119, 1056, 942, 810
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm):): 0.72-0.88 (m, 30H), 1.12-1.26 (m, 44H), 2.06-2.19 (m, 12H), 3.90 (N- C_{Alk} , s, 6H), 3.97 (O- C_{Alk} , s, 6H), 6.86-6.90 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 4H), 7.55 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, dd, 2H), 7.62 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 2H), 7.68-7.75 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 12H), 7.82-7.85 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, m, 6H), 7.99 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, dd, 2H), 8.07 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$, d, 2H)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	δ (ppm): 13.9 (2C_{Alk}), 14.1 (4C_{Alk}), 22.6 (4C_{Alk}), 23.1 (4C_{Alk}), 23.9 (2C_{Alk}), 26.1 (2C_{Alk}), 29.2 (8C_{Alk}), 30.1 (2 N- C_{Alk}), 30.9 (8C_{Alk}), 31.8

(4C_{Alk}), 40.4 (2C_{Alk}), 55.3 (3C_{Alk}), 55.7 (2 O-C_{Alk}), 93.0 (2C_{Ar}), 106.8 (2C_{Ar}), 107.5 (2C_{Ar}), 116.6 (2C_{Ar}), 118.9 (2C_{Ar}), 119.6 (4C_{Ar}), 120.0 (4C_{Ar}), 121.1 (2C_{Ar}), 121.5 (2C_{Ar}), 122.0 (2C_{Ar}), 122.2 (2C_{Ar}), 126.1 (2C_{Ar}), 126.4 (2C_{Ar}), 138.4 (2C_{Ar}), 139.8 (2C_{Ar}), 140.0 (2C_{Ar}), 140.1 (2C_{Ar}), 140.3 (2C_{Ar}), 140.5 (2C_{Ar}), 141.2 (4C_{Ar}), 141.8 (2C_{Ar}), 143.0 (4C_{Ar}), 151.8 (6C_{Ar}), 159.2 (2C_{Ar})

MS (m/z in %): 1472 [M⁺(28)], 1085 (10), 736 [M²⁺(20)], 44 (100)

GPC

Mp: 1688 g/mol bzgl. PS; El-Vol.: 26,24 ml (Oligomerenanlage)

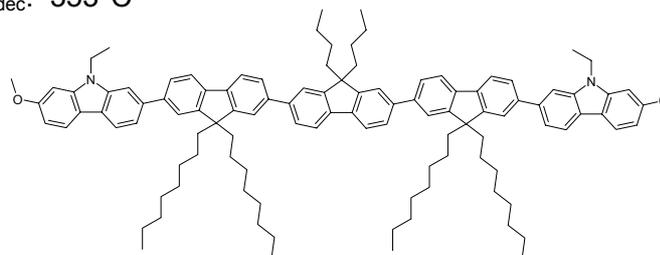
Ausbeute

0,27 g (24%) als hellgelben Feststoff

Therm. Verhalten

g 70,3 n 230,6 i; T_{dec}: 353°C

7,7''-Bis(9-ethyl-7-methoxycarbazol-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren
CFFFC[2,8,4,8,2]OC₁



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante A

Aufreinigung

Säulenchromatographie in Toluol/Hexan 5/1

Ansatz

1,0 g (0,77 mmol) 7,7''-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9',9'-dibutyl-9,9,9'',9''-tetraoctyl-[2,2';7',2'']terfluoren
0,48 g (1,57 mmol) 2-Brom-9-ethyl-7-methoxycarbazol
0,01 g PTKs
0,04 g Pd(PPh₃)₄
15 ml Toluol
10 ml 2 m Na₂CO₃

Charakterisierung

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3029, 2953, 2925, 2852, 1629, 1604, 1457, 1436, 1326, 1224, 1207, 1174, 1122, 1058, 811

¹H-NMR (CDCl₃)

δ (ppm): 0.72-0.88 (m, 30H), 1.12-1.28 (m, 44H), 1.50 (t, 6H), 2.04-2.15 (m, 12H), 3.96 (O-C_{Alk}, s, 6H), 4.41 (N-C_{Alk}, q, 4H), 6.86-6,90 (C_{Ar}H, m, 4H), 7.54 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.62 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.68-7.75 (C_{Ar}H, m, 12H), 7.82-7.85 (C_{Ar}H, m, 6H), 7.99 (C_{Ar}H, dd, 2H), 8.08 (C_{Ar}H, d, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃)

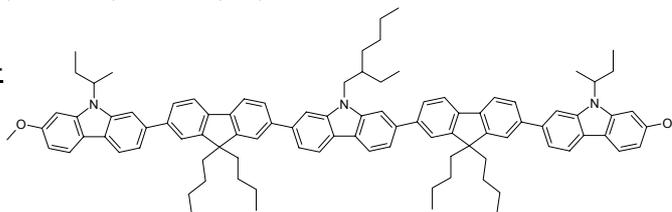
δ (ppm): 13.8 (2C_{Alk}), 13.9 (2C_{Alk}), 14.1 (4C_{Alk}), 22.6 (8C_{Alk}), 23.1 (4C_{Alk}), 23.9 (2C_{Alk}), 26.5 (2C_{Alk}), 29.2 (8C_{Alk}), 30.0 (8C_{Alk}), 31.8 (4C_{Alk}), 37.6 (2 N-C_{Alk}), 40.4 (2C_{Alk}), 55.28, 55.34 (2C_{Alk}), 55.7 (2 O-C_{Alk}), 93.5 (2C_{Ar}), 107.1 (2C_{Ar}), 107.7 (2C_{Ar}), 117.2 (2C_{Ar}), 119.1 (2C_{Ar}), 120.1 (4C_{Ar}), 120.4 (4C_{Ar}), 121.6 (2C_{Ar}), 121.9 (2C_{Ar}), 122.4 (2C_{Ar}), 122.8 (2C_{Ar}), 126.5 (2C_{Ar}), 126.8 (2C_{Ar}), 138.8 (2C_{Ar}), 140.1 (2C_{Ar}), 140.4 (2C_{Ar}), 140.5 (2C_{Ar}), 140.7 (2C_{Ar}), 140.9 (2C_{Ar}), 141.1 (4C_{Ar}), 141.6 (2C_{Ar}), 142.3 (4C_{Ar}), 152.18 (4C_{Ar}), 152.21 (2C_{Ar}), 159.5 (2C_{Ar})

MS (m/z in %):

1501 [M⁺(91)], 1113 (38), 831 (8), 750 [M²⁺(28)], 556 (8), 532 (8), 393 (10), 55 (61)

GPC Mp: 1704 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 26,10 ml (Oligomerenanlage)
 Ausbeute 0,32 g (28%) als hellgelben Feststoff
 Therm. Verhalten g 64.8 recryst 146,0 k 180,3 n 199,0 i;

2,7-Bis[7-(9-(1-methylpropyl)-7-methoxy-
carbazol-2-yl)-9,9-dibutylfluoren-2-yl]-
9-(2-ethyl-hexyl)-carbazol
CFCFC[1-3,4,2-6,4,1-3]OC₁

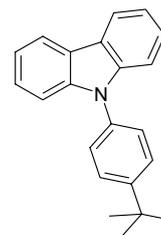


Die Darstellung erfolgt ähnlich allgemeiner Arbeitsvorschrift 5 Variante B

Aufreinigung Säulenchromatographie in Toluol/Hexan 3/1
 Ansatz 0,6 g (0,92 mmol) 2-[9,9-Dibutyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-fluoren-2-yl]-7-methoxy-9-(1-methylpropyl)-carbazol
 0,18 g (0,42 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2-ethylhexyl)carbazol
 0,01 g PTKs
 0,004 g (0,018 mmol) Pd(OAc)₂
 0,017 g (0,055 mmol) (o-tol)₃P
 10 ml Toluol
 5 ml 2 m K₂CO₃

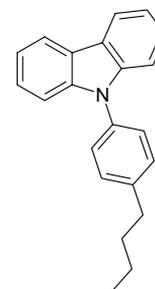
Charakterisierung
 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3031, 2954, 2927, 2859, 1628, 1601, 1497, 1455, 1436, 1331, 1250, 1205, 1172, 1130, 1042, 997, 806
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.67-1.57 (m, 49H), 1.75 (d, 6H), 2.00-2.24 (m, 10H), 2.27-2.46 (m, 2H), 3.94 (O-C_{Alk}, s, 6H), 4.32-4.36 (N-C_{Alk}, m, 2H),), 4.66-4.76 (N-C_{Alk}, m, 2H), 6.87 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.00 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.53 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.60 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.70-7.76 (C_{Ar}H, m, 12H), 7.82-7.87 (C_{Ar}H, m, 4H), 8.00 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.08 (C_{Ar}H, d, 2H), 8.21 (C_{Ar}H, d, 2H)
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 10.2, 10.9 (2C_{Alk}), 13.1 (4C_{Alk}), 13.3, 18.3 (2C_{Alk}), 22.4 (4C_{Alk}), 23.6, 25.4, 27.3 (4C_{Alk}), 28.0 (2C_{Alk}), 28.3, 30.4, 38.8, 39.5 (4C_{Alk}), 46.5, 52.3 (2N-C_{Alk}), 54.5 (2C_{Alk}), 55.0 (2O-C_{Alk}), 94.3 (2C_{Ar}), 105.9 (2C_{Ar}), 106.5 (2C_{Ar}), 106.7 (2C_{Ar}), 107.7 (2C_{Ar}), 116.4 (2C_{Ar}), 117.8 (2C_{Ar}), 118.0 (2C_{Ar}), 118.9 (2C_{Ar}), 119.2 (2C_{Ar}), 119.8 (2C_{Ar}), 120.2 (2C_{Ar}), 121.1 (2C_{Ar}), 121.2 (2C_{Ar}), 121.3 (2C_{Ar}), 122.0 (2C_{Ar}), 125.7 (4C_{Ar}), 137.4 (2C_{Ar}), 138.8 (2C_{Ar}), 139.0 (2C_{Ar}), 139.3 (2C_{Ar}), 140.0 (2C_{Ar}), 140.2 (2C_{Ar}), 140.6 (2C_{Ar}), 141.0 (2C_{Ar}), 141.4 (2C_{Ar}), 151.0 (4C_{Ar}), 158.0 (2C_{Ar}),
 MS (m/z in %): 1333 [M⁺(100)], 1235 (10), 667 [M²⁺(54)], 638 (24), 588 (18), 392 (13), 359 (15), 44 (26)
 GPC Mp: 1518 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 27,17 ml (Oligomerenanlage)
 Ausbeute 0,50 g (90%) als hellgelber Feststoff
 Therm. Verhalten g 115,8 n 288,7 i; T_{dec}: 382°C

9.4.4.4 Synthese von N-arylierten Carbazoltrimeren

9-(4-tert-Butylphenyl)-carbazol

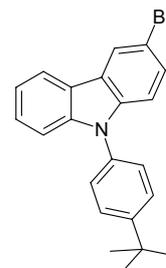
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 9

Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	2,82 g (17,0 mmol) Carbazol
	2,44 ml (14,0 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol
	0,08 g (0,14 mmol) CuI
	0,17 ml (0,42 mmol) 1,2-trans-Diaminocyclohexan
	4,06 g (29,0 mol) K ₂ CO ₃
	14 ml DMF abs.
	10 ml Xylol abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3035, 3952, 2926, 2857, 1595, 1515, 1478, 1452, 1335, 1317, 1233, 1180, 1019, 996, 913, 836, 748, 724
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 1.34 (s, 9H), 7.16-7.23 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.28-7.37 (C _{Ar} H, m, 4H), 7.40 (C _{Ar} H, H _{AA'} , 2H), 7.52 (C _{Ar} H, H _{XX'} , 2H), 8.07 (C _{Ar} H, dt, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 31.4 (3C _{Alk}), 34.8, 109.8 (2C _{Ar}), 119.7 (2C _{Ar}), 120.2 (2C _{Ar}), 123.2 (2C _{Ar}), 125.8 (2C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 129.7 (2C _{Ar}), 135.1 (2C _{Ar}), 141.1 (2C _{Ar}), 142.3 (2C _{Ar})
Ausbeute	3,3 g (79%) als weißen kristallinen Feststoff

9-(4-Butylphenyl)-carbazol

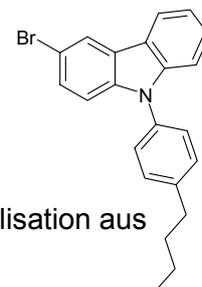
Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 9

Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	10,0 g (59,8 mmol) Carbazol
	10,6 ml (59,8 mmol) 1-Brom-4-butylbenzol
	1,14 g (5,98 mmol) CuI
	7,19 ml (59,8 mmol) 1,2-trans-Diaminocyclohexan
	17,36 g (0,126 mol) K ₂ CO ₃
	60 ml DMF abs.
	30 ml Toluol abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3035, 3952, 2926, 2857, 1595, 1515, 1478, 1452, 1335, 1317, 1233, 1180, 1019, 996, 913, 836, 748, 724
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 1.04 (t, 3H), 1.49 (sextet, 2H), 1.76 (quintett, 2H), 2.78 (t, 2H), 7.29-7.38 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.41-7.53 (C _{Ar} H, m, 8H), 8.20 (C _{Ar} H, dt, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.0, 22.4, 33.6, 35.4, 109.8 (2C _{Ar}), 119.7 (2C _{Ar}), 120.2 (2C _{Ar}), 123.2 (2C _{Ar}), 125.8 (2C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 129.7 (2C _{Ar}), 135.1 (2C _{Ar}), 141.1 (2C _{Ar}), 142.3 (2C _{Ar})
Ausbeute	12,7 g (71%) als weißen kristallinen Feststoff

3-Brom-9-(4-tert-butylphenyl)-carbazol

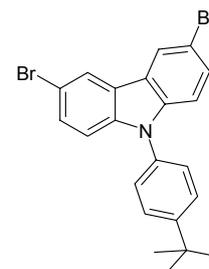
Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 10

Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol
Ansatz	1,50 g (16,7 mmol) 9-(4-tert-Butylphenyl)-carbazol 0,799 g (33,4 mmol) Brom in 4,5 g Pyridin abs. 10 ml Pyridin abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3056, 2958, 2866, 1515, 1467, 1446, 1364, 1325, 1270, 1231, 1189, 1054, 1018, 832, 798, 746
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 1.32 (s, 9H), 7.12-7.20 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.26-7.38 (C _{Ar} H, m, 5H), 7.48 (C _{Ar} H, H _{XX'} , 2H), 7.97 (C _{Ar} H, d, 1H), 8.14 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 31.4 (3C _{Alk}), 34.8, 110.1, 111.4, 112.5, 120.1, 120.4, 122.2, 125.0, 126.48 (2C _{Ar}), 126.53 (2C _{Ar}), 128.5, 134.4, 139.7, 141.3, 150.8
Ausbeute	0,9 g (47%) als weißen kristallinen Feststoff

3-Brom-9-(4-butylphenyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 10

Aufreinigung	Flashchromatographie (Hexan/Toluol 20/1); Umkristallisation aus Ethanol; MPLC in Hexan/Toluol 20/1
Ansatz	2,65 g (8,85 mmol) 9-(4-Butylphenyl)-carbazol 1,41 g (8,85 mmol) Brom in 3 g Pyridin abs. 10 ml Pyridin abs.
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3056, 2958, 2866, 1515, 1467, 1446, 1364, 1325, 1270, 1231, 1189, 1054, 1018, 832, 798, 746
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.90 (t, 3H), 1.34 (sextet, 2H), 1.60 (quintett, 2H), 2.63 (t, 2H), 7.12-7.20 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.26-7.38 (C _{Ar} H, m, 5H), 7.48 (C _{Ar} H, H _{XX'} , 2H), 7.97 (C _{Ar} H, d, 1H), 8.14 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.0, 22.4, 33.5, 35.4, 110.1, 111.4, 112.5, 120.1, 120.4, 122.2, 125.0, 126.48 (2C _{Ar}), 126.53 (2C _{Ar}), 128.5, 134.4, 139.7, 141.3, 150.8
Ausbeute	1,34 g (40%) als weißen kristallinen Feststoff

3,6-Dibrom-9-(4-tert-butylphenyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 9

Aufreinigung	Umkristallisation aus Ethanol; MPLC mit Cyclohexan
Ansatz	0,96 g (2,84 mmol) 3,6-Dibromcarbazol 0,6 ml (3,39 mmol) 4-tert-Butyl-1-iodbenzol 0,054 g (0,284 mmol) CuI

0,325 g (2,84 mmol)	1,2-trans-Diaminocyclohexan
0,93 g (6,7 mmol)	K ₂ CO ₃
10 ml	DMF abs.
5 ml	Toluol abs.

Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2029, 2958, 2902, 2864, 1603, 1514, 1466, 1436, 1363, 1281, 1233, 1106, 1052, 1020, 941, 829, 801

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.35 (s, 9H), 7.20 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.32 (C_{Ar}H, H_{AA'}, 2H), 7.42 (C_{Ar}H, dd, 2H), 7.53 (C_{Ar}H, H_{XX'}, 2H), 8.11 (C_{Ar}H, d, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 31.3 (3C_{Alk}), 34.8, 111.6 (2C_{Ar}), 112.9 (2C_{Ar}), 123.1 (2C_{Ar}), 123.8 (2C_{Ar}), 126.4 (2C_{Ar}), 127.0 (2C_{Ar}), 129.3 (2C_{Ar}), 134.0 (2C_{Ar}), 140.0 (2C_{Ar}), 151.2 (2C_{Ar})

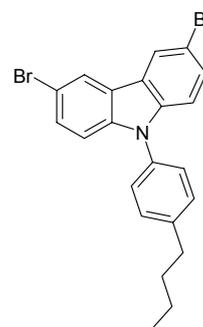
Ausbeute 0,72 g (55%) als weißen kristallinen Feststoff

3,6-Dibrom-9-(4-butylphenyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 10

Aufreinigung Filtration über Kieselgel (Hexan/THF 5/1);
Umkristallisation aus Isopropanol

Ansatz 5,00 g (16,7 mmol) 9-(4-Butylphenyl)-carbazol
5,34 g (33,4 mmol) Brom in 15 g CH₂Cl₂ abs.
20 ml CH₂Cl₂ abs.



Charakterisierung

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3035, 3957, 3935, 3853, 1609, 1592, 1515, 1467, 1436, 1363, 1315, 1276, 1227, 1056, 1019, 938, 865, 821, 794

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.90 (t, 3H), 1.34 (sextet, 2H), 1.60 (quintett, 2H), 2.63 (t, 2H), 7.12 (C_{Ar}H, d, 2H), 7.24 (C_{Ar}H, H_{AA'}, 2H), 7.29 (C_{Ar}H, H_{BB'}, 2H), 7.37 (C_{Ar}H, dd, 2H), 8.07 (C_{Ar}H, d, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14.0, 22.4, 33.5, 35.4, 111.6 (2C_{Ar}), 112.9 (2C_{Ar}), 123.1 (2C_{Ar}), 123.8 (2C_{Ar}), 126.7 (2C_{Ar}), 129.3 (2C_{Ar}), 130.0 (2C_{Ar}), 134.2 (2C_{Ar}), 140.0 (2C_{Ar}), 143.1 (2C_{Ar})

Ausbeute 4,81 g (63%) als weißen kristallinen Feststoff

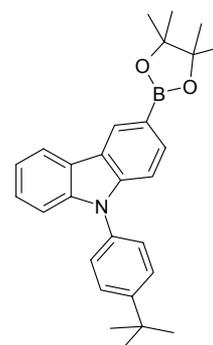
3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(4-tert-butylphenyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung Flashchromatographie in Toluol

Ansatz 0,88 g (2,33 mmol) 3-Brom-9-(4-tert-butylphenyl)-carbazol
1,60 ml (2,56 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion
0,57 ml (2,79 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan
20 ml THF abs.

Charakterisierung

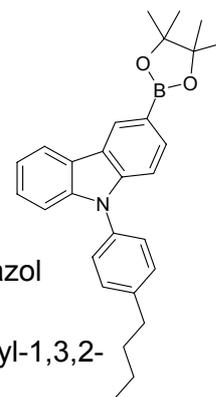


IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3042, 2972, 2867, 1623, 1595, 1518, 1481, 1458, 1428, 1353, 1301, 1233, 1141, 1073, 1035, 962, 863, 814, 748
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 1.33 (s, 12H), 1.36 (s, 9H), 7.19-7.24 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.30-7.34 (C _{Ar} H, m, 3H), 7.39 (C _{Ar} H, H _{AA'} , 2H), 7.53 (C _{Ar} H, H _{XX'} , 2H), 7.78 (C _{Ar} H, dd, 1H), 8.10 (C _{Ar} H, d, 1H), 8.57 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 24.9 (4C _{Alk}), 31.4 (3C _{Alk}), 34.8, 83.6 (B-OC _{Alk}), 109.3, 109.9, 120.1, 120.4, 123.0, 123.4, 125.8, 126.6 (2C _{Ar}), 126.7 (2C _{Ar}), 127.7, C _{Ar} -B n.d., 132.3, 134.7, 141.2, 143.1, 150.6
Ausbeute	0,85 g (86%) als weißen Feststoff

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(4-butylphenyl)-carbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeine Arbeitsvorschrift 2

Aufreinigung	Flashchromatographie in Toluol
Ansatz	1,33 g (3,51 mmol) 3-Brom-9-(4-butylphenyl)-carbazol 2,42 ml (3,87 mmol) 1,6 m BuLi in Hexanfraktion 0,86 ml (4,22 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan 30 ml THF abs.



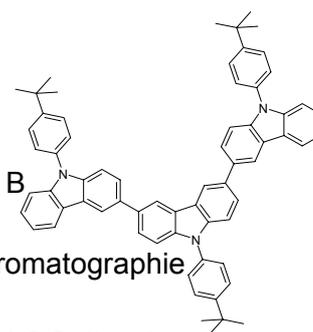
Charakterisierung	
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3042, 3013, 2972, 2924, 2871, 2855, 1623, 1596, 1517, 1458, 1429, 1380, 1354, 1303, 1223, 1142, 1073, 963, 863, 813, 747.
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.92 (t, 3H), 1.33 (s, 12H), 1.30-1.46 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 2.67 (t, 2H), 7.20-7.24 (C _{Ar} H, m, 1H), 7.26-7.39 (C _{Ar} H, m, 7H), 7.77 (C _{Ar} H, dd, 1H), 8.10 (C _{Ar} H, d, 1H), 8.57 (C _{Ar} H, d, 1H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.4, 22.8, 25.3 (4C _{Alk}), 34.0, 35.8, 84.0 (B-OC _{Alk}), 109.6, 110.3, 120.5, 120.9, 123.4, 123.8, 126.2, 127.3 (2C _{Ar}), 128.1, C _{Ar} -B n.d., 130.2 (2C _{Ar}), 132.7, 135.3, 141.6, 142.9, 143.6
Ausbeute	1,07 g (72%) als weißen Feststoff

9,9',9''-Tris(4-butylphenyl)-[3,3':6',3'']tercarbazol

Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

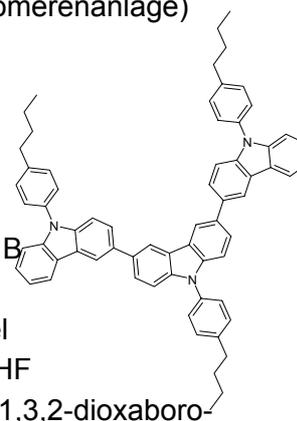
Aufreinigung	Filtration über Alox N (Essigester) und Flashchromatographie (Hexan/THF 15/1)
Ansatz	0,75 g (1,76 mmol) 3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(4-tert-butylphenyl)-carbazol 0,381 g (0,8 mmol) 3,6-Dibrom-9-(4-tert-butylphenyl)-carbazol 0,01 g PTKs 0,008 g (0,035 mmol) Pd(OAc) ₂ 0,032 g (0,106 mmol) (o-tol) ₃ P 5 ml Toluol 3 ml 2 m K ₂ CO ₃

Charakterisierung



IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3040, 2960, 2902, 2867, 2604, 1517, 1467, 1454, 1363, 1327, 1266, 1229, 1172, 1017, 834, 801, 744
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 1.37 (s, 18H), 1.39 (s, 9H), 7.20-7.26 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.31-7.61 (C _{Ar} H, m, 20H), 7.70-7.75 (C _{Ar} H, m, 4H), 8.16-8.19 (C _{Ar} H, m, 2H), 8.41-8.49 (C _{Ar} H, m, 4H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 31.4 (9C _{Alk}), 35.2 (3C _{Alk}), 110.4 (2C _{Ar}), 110.6 (2C _{Ar}), 110.7 (2C _{Ar}), 119.3 (2C _{Ar}), 119.4 (2C _{Ar}), 120.2 (2C _{Ar}), 123.9 (2C _{Ar}), 124.3 (4C _{Ar}), 124.5 (2C _{Ar}), 126.2 (4C _{Ar}), 126.3 (2C _{Ar}), 126.9 (4C _{Ar}), 127.15 (2C _{Ar}), 127.19 (2C _{Ar}), 134.66 (2C _{Ar}), 134.74 (2C _{Ar}), 135.4 (2C _{Ar}), 140.5 (2C _{Ar}), 141.0 (2C _{Ar}), 141.9 (2C _{Ar}), 150.8 (4C _{Ar})
MS (m/z in %):	893[M ⁺ (100)], 439 (30), 277 (15), 262 (10), 44 (21)
GPC	Mp: 915 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 29,30 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,66 g (92%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 190,3°C; T _{dec} : 460 °C

9,9',9''-Tris(4-butylphenyl)-[3,3':6',3'']tercarbazol



Die Darstellung erfolgt analog allgemeiner Arbeitsvorschrift 4 Variante B

Aufreinigung	Filtration über Alox N (Essigester) und Kieselgel (Hexan/THF 10/1) und Umfällung aus Hexan/THF
Ansatz	0,90 g (2,11 mmol) 3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-(4-butylphenyl)-carbazol
	0,456 g (0,96 mmol) 3,6-Dibrom-9-(4-butylphenyl)-carbazol
	0,01 g PTKs
	0,009 g (0,042 mmol) Pd(OAc) ₂
	0,038 g (0,127 mmol) (o-tol) ₃ P
	5 ml Toluol
	3 ml 2 m K ₂ CO ₃

Charakterisierung

IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹): 3032, 2954, 2927, 2856, 1625, 1603, 1515, 1467, 1454, 1361, 1328, 1230, 1183, 1067, 912, 802, 745
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 0.93 (t, 6H), 0.94 (t, 3H), 1.32-1.48 (m, 6H), 1.60-1.72 (m, 6H), 2.65-2.73 (m, 6H), 7.20-7.26 (C _{Ar} H, m, 2H), 7.31-7.50 (C _{Ar} H, m, 20H), 7.70-7.75 (C _{Ar} H, m, 4H), 8.16-8.19 (C _{Ar} H, m, 2H), 8.41-8.48 (C _{Ar} H, m, 4H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	δ (ppm): 14.0 (3C _{Alk}), 22.5 (3C _{Alk}), 33.6 (3C _{Alk}), 35.4 (3C _{Alk}), 110.1 (2C _{Ar}), 110.2 (2C _{Ar}), 118.8 (2C _{Ar}), 118.9 (2C _{Ar}), 119.8 (2C _{Ar}), 120.4 (2C _{Ar}), 123.5 (2C _{Ar}), 123.9 (4C _{Ar}), 124.1 (2C _{Ar}), 125.8 (2C _{Ar}), 125.9 (2C _{Ar}), 126.8 (4C _{Ar}), 126.9 (2C _{Ar}), 129.78 (2C _{Ar}), 129.82 (4C _{Ar}), 134.2 (2C _{Ar}), 134.3 (2C _{Ar}), 135.2 (2C _{Ar}), 140.2 (2C _{Ar}), 140.6 (2C _{Ar}), 141.5 (2C _{Ar}), 142.3 (4C _{Ar})
MS (m/z in %):	893 [M ⁺ (100)], 446 (15), 403 (28), 382 (22), 255 (17), 32 (45)
GPC	Mp: 945 g/mol bzgl. PS; EI-Vol.: 29,19 ml (Oligomerenanlage)
Ausbeute	0,73 g (85%) als weißen Feststoff
Therm. Verhalten	T _g : 103,4°C; T _{dec} : 430 °C

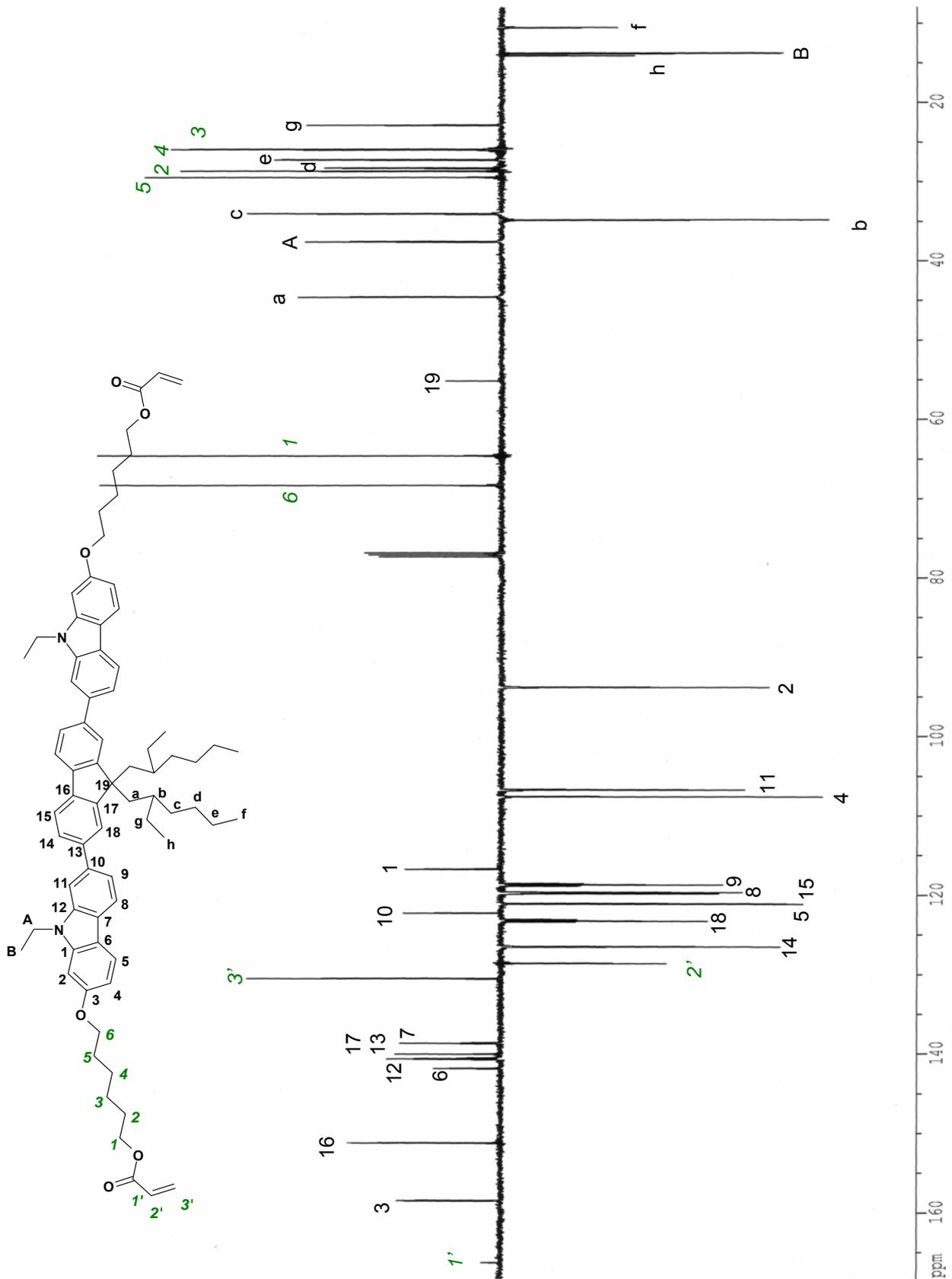


Abb. 9.1 ^{13}C -NMR-Spektrum (ATP: attached proton test) von 2,7-Bis[9-ethyl-7-(6-acryloyloxyhexyloxy)-fluoren-2-yl]-9,9-di(2-ethylhexyl)-fluoren

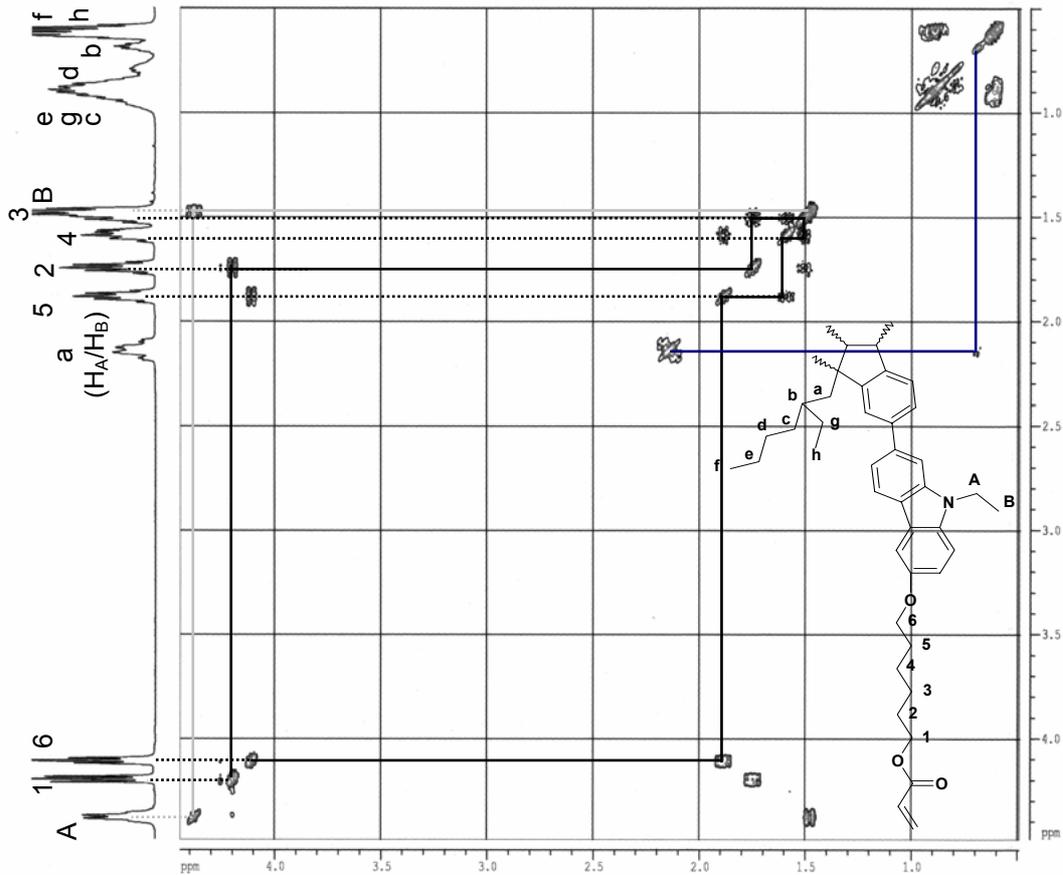


Abb. 9.2 ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (Alkylbereich) von 2,7-Bis[9-ethyl-7-(6-acryloyloxyhexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren

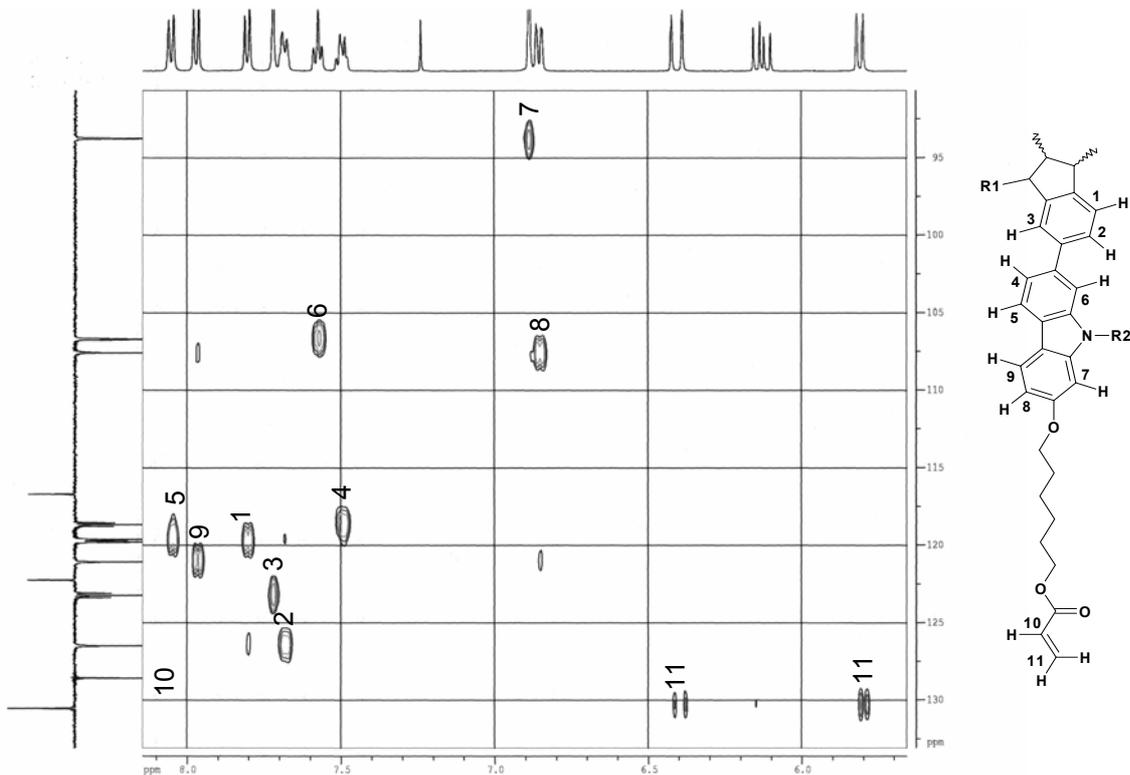


Abb. 9.3 HMQC-COSY-NMR-Spektrum (Arylbereich) von 2,7-Bis[9-ethyl-7-(6-acryloyloxyhexyloxy)-carbazol-2-yl]-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren

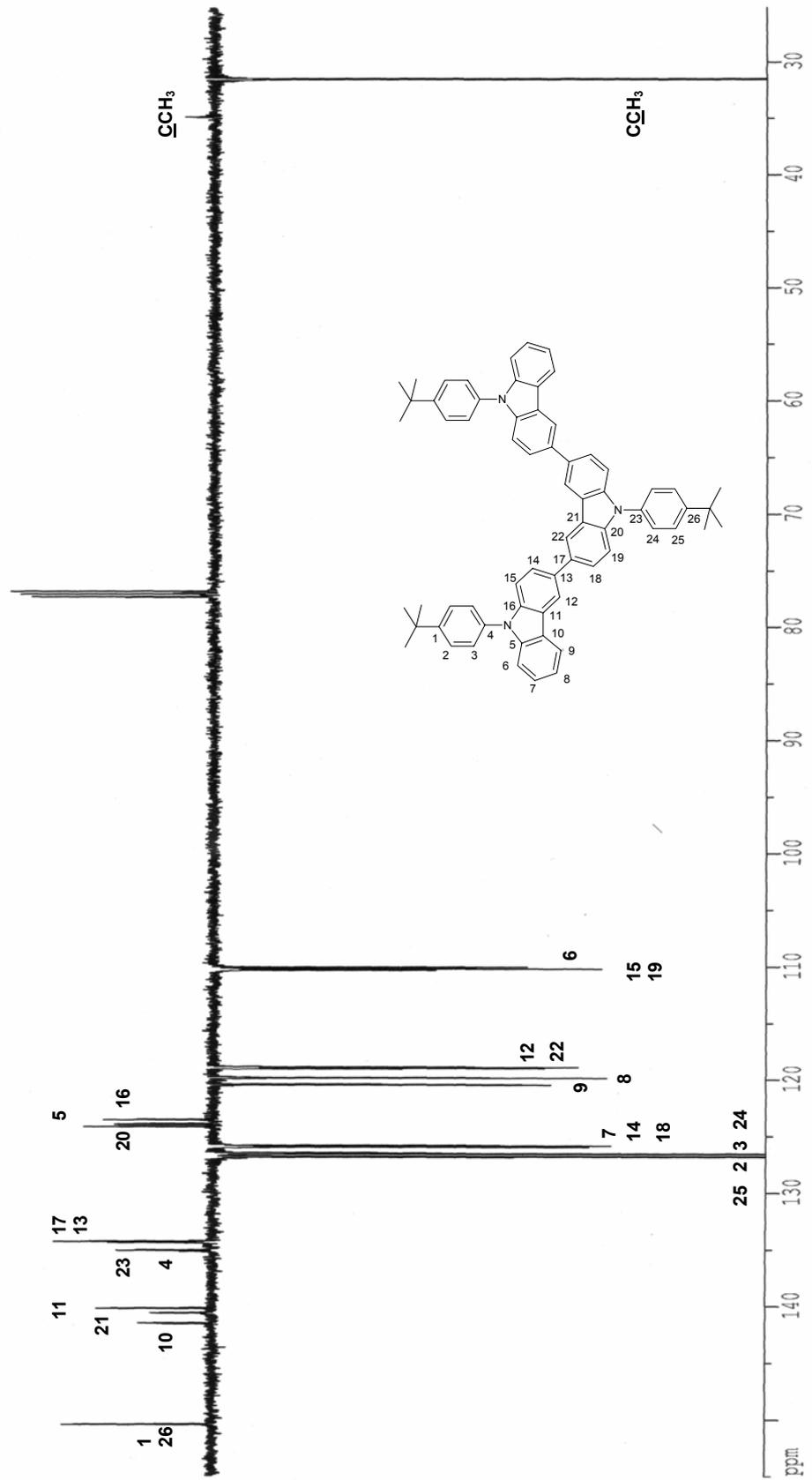


Abb. 9.4 ^{13}C -NMR-Spektrum (APT: attached proton test) von 9,9',9''-Tris(4-butylphenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol

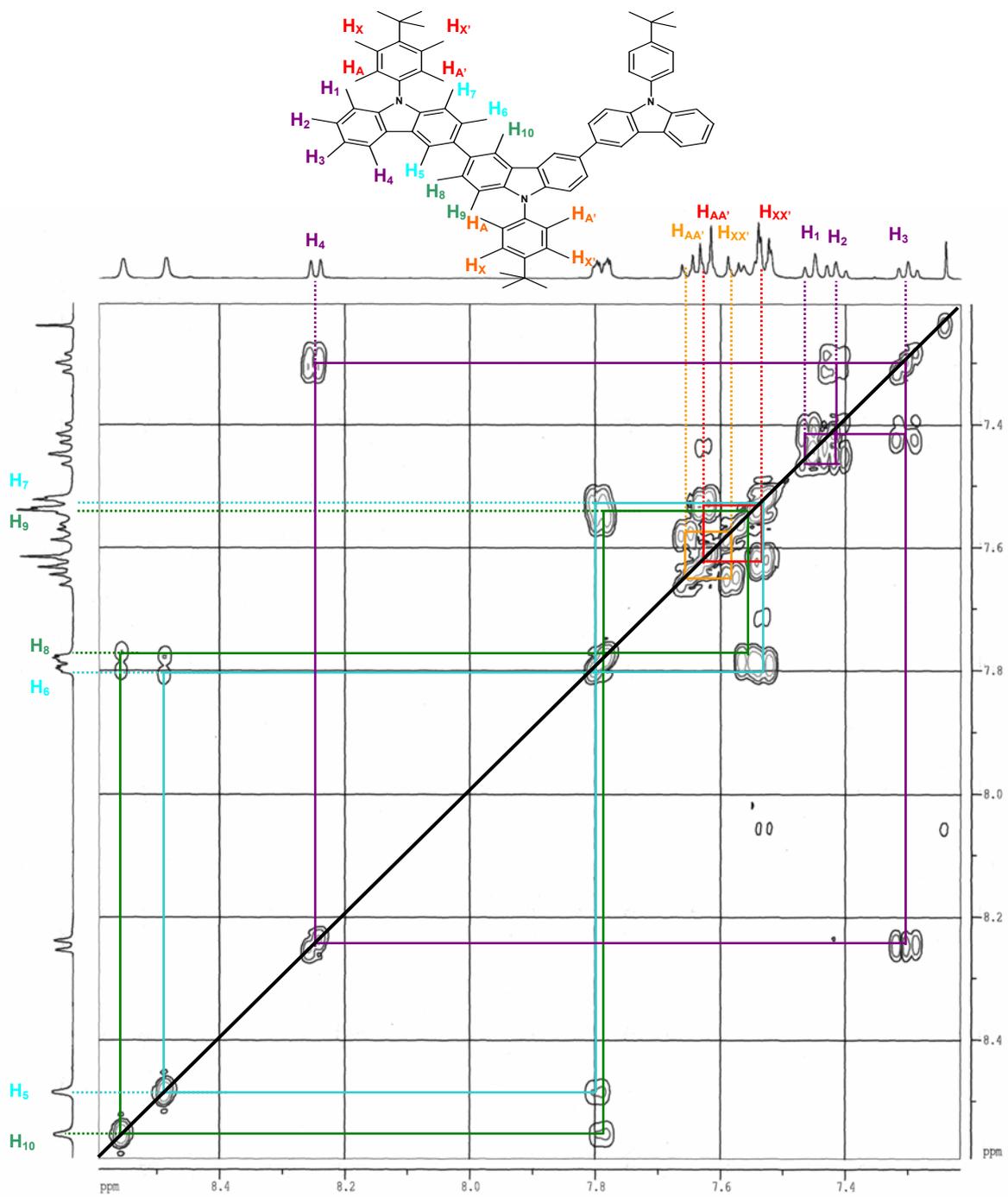


Abb. 9.5 ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von 9,9',9''-Tris(4-butylphenyl)-[3,3';6',3'']tercarbazol

10. Literaturverzeichnis

- [1] D. Theis, in *Vom Arbeitsplatzrechner zum ubiquitären Rechner* (Eds.: C. Müller-Schloer, B. Schallenger), VDE-Verlag GmbH, Berlin-Offenbach, **1999**, pp. 205-238.
- [2] D. Theis, *Phys. Blätter* **2000**, 56, 59-63.
- [3] A. Scheuerer, in *Elektronik Informationen*, **1999**, pp. 102-104.
- [4] www.displayforum.de.
- [5] www.pioneerelectronics.com.
- [6] www.newscenter.philips.com, **18.Dez.2002**.
- [7] www.kodak.com/US/en/corp/display/activeModule.ihtml.
- [8] www.smalltimes.org, **22.Dec.2003**.
- [9] www.covion.com.
- [10] www.olight.com.
- [11] H. Kobayashi, S. Kanabe, S. Seki, H. Kiguchi, M. Kimura, I. Yudasaka, S. Miyashita, T. Shimoda, C.R. Towns, J.H. Burroughes, R.H. Friend, *Synth. Met.* **2000**, 111-112, 125-128.
- [12] www.research.philips.com, pp. password, Issue1, Nov.99, 16-21 , 'Philips PolyLEDs for high-contrast and high-brightness Displays').
- [13] www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/technologyFeatures/display.shtml.
- [14] G.H. Gelinck, H.E.A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J.B.P.H. van der Putten, T.C.T. Geuns, M. Beenhakkers, J.B. Giesbers, B.-H. Huisman, E.J. Meijer, E.M. Benito, F.J. Touwslager, A.W. Marsman, B.J.E. van Rens, D.M. de Leeuw, *Nature materials* **2004**, 3, 106-110.
- [15] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaró, *IBM J. Res.& Dev.* **2001**, 45(1), 11-27.
- [16] Z. Bao, *Adv.Mater.* **2000**, 12, 227-230.
- [17] <http://netlexikon.akademie.de/Liste-elektronischer-Bauteile.html>.
- [18] J.M. Shaw, P.F. Seidler, *IBM J. Res.& Dev.* **2001**, 45(1), 3-9.
- [19] www.research.philips.com, pp. -> research dossier -> polymer electronics.
- [20] www.basf.de/en/futurebusiness, pp. ->activities->projects->organic electronics.
- [21] T. Tsutsui, in *European conference on organic electronics and related phenomena*, Potsdam (Germany), **2001**, pp. 10-11.
- [22] www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html.
- [23] www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/advanced.pdf.
- [24] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(14), 2574-2580.
- [25] A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(14), 2581-2590.
- [26] A.J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40(14), 2591-2611.
- [27] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11-20.
- [28] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1565-1564.
- [29] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 16, 578-579.

- [30] C.K. Chiang, Jr. C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- [31] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013-1015.
- [32] H. Naarmann, *Naturwissenschaften* **1969**, *56*(6), 308-313.
- [33] H. Naarmann, P. Strohrriegl, in *Handbook of polymer synthesis (Part B)* (Ed.: H. R. Kricheldorf), Marcel Dekker Inc, **1992**, pp. 1353-1435.
- [34] M. Rehan, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18-30.
- [35] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv.Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
- [36] www.hcstarck.de.
- [37] A. Pelter, I. Jenkins, D.E. Jones, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10357-10400.
- [38] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 135-190.
- [39] M. Angelopoulos, *IBM J. Res.& Dev.* **2001**, *45*(1), 57-75.
- [40] H.W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Func. Mater.* **2002**, *12*, 89-94.
- [41] M. Leclerc, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1491-1498.
- [42] A.J. Heeger, D. Moses, C. Fan, K. Plaxco, G. Bazan, in *Fifth international symposium on functional p-electron systems*, Ulm/Neu-Ulm (Germany), **2002**.
- [43] B. Weßling, *Spektrum der Wissenschaft* **Okt. 1995**, 111-113.
- [44] L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse, in *Handbook of conducting molecules and polymers*, Vol. 3 (Ed.: H. S. Nalwa), Wiley, **1997**.
- [45] R. Faez, I. M. Martin, M.-A. De Paoli, M.C. Rezende, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 435-436.
- [46] J.H. Borroughes, D.D.C. Bradley, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **1990**, *77*(2), 539-541.
- [47] D. Braun, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 1982-1984.
- [48] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *7*(4), 402-428.
- [49] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Borroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Löglund, W.R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- [50] R.H. Friend, J.H. Borroughes, T. Shimoda, *Physics World* **june 1999**, 35-40.
- [51] M. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 1471-1507.
- [52] R.H. Friend, in *fifth international symposium on functional p-electron systems*, Ulm/Neu-Ulm (Germany), **2002**.
- [53] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- [54] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
- [55] J.J.M. Halls, A.C. Arias, J.D. McKenzie, W. Wu, M. Inbasekaran, E.P. Woo, R.H. Friend, *Adv.Mater.* **2000**, *12*, 498-502.
- [56] C.J. Brabec, F. Padinger, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, N.S. Sariciftci, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 861-864.
- [57] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv.Funct.Mater.* **2001**, 15-26.
- [58] C.J. Brabec, in *tutorial day on European conference on organic electronics and related phenomena*, Potsdam (Germany), **2001**.
- [59] G. Yu, G. Sdranov, J. Wang, H. Wang, Y. Cao, A.J. Heeger, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 133-137.
- [60] F. Garnier, *Chem.Phys.* **1998**, *227*, 253-262.
- [61] D. de Leeuw, *Physics World* **march 1999**, 31-34.

- [62] H. Sirringhaus, in *tutorial day on European conference on organic electronics and related phenomena*, Potsdam (Germany), **2001**.
- [63] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv.Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- [64] P. Strohrriegl, J.V. Grazulevicius, in *Handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol. 1* (Ed.: H. S. Nalwa), John Wiley & Sons, **1997**, pp. 553-620.
- [65] P. Strohrriegl, J.V. Grazulevicius, in *Advanced functional molecules and polymers, Vol. 3* (Ed.: H. S. Nalwa), Overseas publisher association, **2001**, pp. 1-77.
- [66] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, E.P. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *Proc. SPIE* **1999**, *3797*, 129-137.
- [67] E.P. Woo, M. Inbasekaran, W. Shiang, G.R. Roof, US Patent 5,708,130, **1998**.
- [68] M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, US patent 5,777,070, **1998**.
- [69] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo, *Adv.Mater.* **1998**, *10*, 1340-1343.
- [70] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, J. Parker, Y. Cao, *Adv.Mater.* **2000**, *12*, 42-48.
- [71] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 857-860.
- [72] S.W. Leeming, J. Veres, J.D. Morgan, E. Wright, B.A. Brown, WO patent 01/68740 A1, **2001**.
- [73] T. Kawase, H. Sirringhaus, R.H. Friend, T. Shimoda, *Adv.Mater.* **2001**, *13*, 1601-1605.
- [74] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741-1744.
- [75] G.H. Gelinck, T.C.T. Geuns, D.M. de Leeuw, *Appl.Phys.Lett.* **2000**, *77*, 1487-1489.
- [76] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik, K. Wussow, *Appl.Phys.Lett.* **2002**, *81*, 289-291.
- [77] Y. Shirota, *J.Mat.Chem.* **2000**, *10*, 1-25.
- [78] P. Strohrriegl, J.V. Grazulevicius, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1439-1451.
- [79] K. Naito, M. Miura, *J.Phys.Chem.* **1993**, *97*, 6240-6248.
- [80] Y. Shirota, S. Nomura, H. Kageyama, *Proc. SPIE* **1998**, *3476*, 132-141.
- [81] G. Tammann, *Z.Phys.Chem.* **1898**, *25*, 441-479.
- [82] B. Rosenberg, *J.Chem.Phys.* **1959**, *31*, 238-246.
- [83] D.J. Plazek, J.H. Magill, *J.Phys.Chem.* **1966**, *45*, 3038-3050.
- [84] J.H. Magill, D.J. Plazek, *J.Phys.Chem.* **1967**, *46*, 3757-3769.
- [85] J.H. Magill, *J.Phys.Chem.* **1967**, *47*, 2802-2807.
- [86] Y. Sano, K. Kato, M. Yokoyama, Y. Shirota, M. Mikawa, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1976**, *36*, 137.
- [87] G. Adam, J.H. Gibbs, *J.Chem.Phys.* **1965**, *43*, 139-146.
- [88] K. Naito, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2343-2350.
- [89] M. Jandke, P. Strohrriegl, S. Berleb, E. Werner, W. Brütting, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6434-6443.
- [90] M. Jandke, Dissertation, Universität Bayreuth **2000**.
- [91] C. Hohle, Dissertation, Universität Bayreuth **2000**.
- [92] Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem.Lett.* **1989**, 1145-1148.
- [93] R. Sander, V. Stümpfelen, J.H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7705-7708.
- [94] J. Salbeck, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **1996**, *100*, 1667-1677.
- [95] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth.Met.* **1997**, *91*, 209-215.
- [96] A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, Y. Shirota, *Adv.Mater.* **1991**, *1*, 549-550.

- [97] W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shiota, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1992**, 211, 431-438.
- [98] A. Higuchi, K. Ohnishi, S. Nomura, H. Inada, Y. Shiota, *J.Mater.Chem.* **1992**, 2, 1109-1110.
- [99] Y. Shiota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Inada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *Appl.Phys.Lett.* **1994**, 65, 807-809.
- [100] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, Y. Shiota, *Adv.Mater.* **1994**, 6, 677-679.
- [101] Y. Shiota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, *J. of Luminescence* **1997**, 72-74, 985-991.
- [102] K. Katsuma, Y. Shiota, *Adv.Mater.* **1998**, 10, 223-225.
- [103] T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shiota, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 699-701.
- [104] T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shiota, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 720-722.
- [105] T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shiota, *J.Mater.Chem.* **1999**, 9, 2177-2181.
- [106] M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv.Mater.* **1998**, 10, 219-223.
- [107] M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym.Adv.Technol.* **1998**, 9, 429-442.
- [108] C. Schmitz, P. Pösch, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, A. Montali, K. Feldman, P. Smith, C. Weder, *Adv.Funct.Mater.* **2001**, 11, 41-46.
- [109] J. Bettenhausen, P. Strohrriegl, *Adv.Mater.* **1996**, 8, 507-510.
- [110] J. Bettenhausen, M. Greczmiel, M. Jandke, P. Strohrriegl, *Synth.Met.* **1997**, 91, 223-228.
- [111] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl.Phys.Lett.* **1995**, 66, 2679-2681.
- [112] D. F. O'Brien, P.E. Burrows, S.R. Forrest, B.E. Koene, D.E. Eloy, M.E. Thompson, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1108-1112.
- [113] Y. Hamada, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, H. Takahashi, K. Shibata, *Appl.Phys.Lett.* **1997**, 71, 3338-3340.
- [114] T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, *J.Mater.Chem.* **2000**, 10, 153-161.
- [115] K. Okumoto, Y. Shiota, *Chem.Lett.* **2000**, 1034-1035.
- [116] B.-B. Jang, S. H. Lee, T. Tsutsui, in *10th international workshop on inorganic and organic electroluminescence*, Hamamastu (Japan), **2000**, pp. 223-225.
- [117] Y. Shiota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, T. Ohara, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 11021-11022.
- [118] K. Okumoto, Y. Shiota, *Mat.Sci&Eng.* **2001**, B85, 135-139.
- [119] K. Okumoto, T. Ohara, T. Noda, Y. Shiota, *Synth.Met.* **2001**, 121, 1655-1656.
- [120] D.E. Loy, B.E. Krone, M.E. Thompson, *Adv.Funct.Mater.* **2002**, 12, 145-149.
- [121] C. Gertsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1986**.
- [122] N. Karl, *Synth.Met.* **2003**, 133-134, 649-657.
- [123] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1981**, 107, 9-33.
- [124] R.G. Kepler, *Phys.Rev.* **1960**, 119, 1226-1229.
- [125] W. Warta, N. Karl, *Phys.Rev. B* **1984**, 32, 1172-1181.
- [126] N. Karl, J. Marktanner, R. Stehle, W. Warta, *Synth.Met.* **1991**, 41-43, 2473-2481.
- [127] J.H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **2001**, 63 245201, 1-9.
- [128] J.H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3843-3846.
- [129] J. Cornil, D. Beljone, J.-P. Calbert, J.-L. Bredas, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1053-1067.
- [130] J. Cornil, J.P. Calbert, J.-L. Bredas, *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, 123, 1250-1251.
- [131] J.L. Bredas, D. Beljonne, J. Cornil, J. P. Calbert, Z. Shuai, R. Silbey, *Synth.Met.* **2002**, 125, 107-116.

- [132] G.A. de Wijs, C.C. Mattheus, R.A. de Groot, T.T.M. Palstra, *Synth.Met.*, accepted for publication.
- [133] V.Y. Butko, X.Chi, D.V. Lang, A.P. Ramirez, *Appl.Phys.Lett.*, to be published.
- [134] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. unserer Zeit* **1997**, 31, 76-86.
- [135] X.-C. Li, S.C. Moratti, in *Photonic Polymer Systems* (Eds.: D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser), Marcel Dekker Inc., New York, **1998**.
- [136] Y. Maruyama, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **1989**, 171, 287-303.
- [137] P.M. Borsenberger, D.S. Weiss, *Organic photoreceptors for imaging systems*, Marcel Dekker Inc., New York, **1993**.
- [138] W. Brütting, in *tutorial day of the International Conference on Electroluminescence of molecular materials and related phenomena 2*, Sheffield-United Kingdom, **1999**.
- [139] H. Bässler, *Phys.Stat.Sol. (b)* **1993**, 175, 15-54.
- [140] M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, P.M. Borsenberger, H. Bässler, *Adv.Mater.* **1994**, 6, 199-212.
- [141] H. Bässler, G. Schönherr, M. Abkowitz, D.M. Pai, *Phys.Rev. B* **1982**, 26, 3105-3113.
- [142] H. Bässler, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 662-665.
- [143] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 3433-3435.
- [144] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Chaill, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 3618-3620.
- [145] P.M. Borsenberger, M.R. Detty, E.H. Magin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1994**, 185, 465-471.
- [146] P.M. Borsenberger, E.H. Magin, M. van der Auweraer, F.C. de Schryver, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1994**, 186, 217-224.
- [147] P.M. Borsenberger, W.T. Gruenbaum, E.H. Magin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1995**, 190, 555-663.
- [148] M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, *J.Chem.Phys.* **1963**, 38, 2042-2043.
- [149] W. Helfrich, W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229-231.
- [150] C. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl.Phys.Lett.* **1987**, 51, 913-915.
- [151] www.cdilttd.co.uk.
- [152] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv.Mater.* **2000**, 12, 1737-1750.
- [153] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, 273, 884-888.
- [154] D.D.C. Bradley, *Adv.Mater.* **1992**, 4, 756-758.
- [155] L.J. Rothberg, A.J. Lovinger, *J. Mater. Res.* **1996**, 12, 3174-3186.
- [156] W. Rieß, H. Riel, P.F. Seidler, H. Vestweber, *Synt. Met.* **1999**, 99, 213-218.
- [157] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *Nature* **1993**, 364, 628-629.
- [158] D.R. Baigent, N.C. Greenham, J. Grüner, R.N. Marks, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Synt. Met.* **1994**, 67, 3-10.
- [159] T. Tsutsui, in *tutorial day of the International Conference on Electroluminescence of molecular materials and related phenomena 2*, Sheffield (United Kingdom), **1999**.
- [160] D.D.C. Bradley, M. Grell, A. Grice, A.R. Tajbakhsh, D.F. O'Brien, A. Bleyer, *Optical materials* **1998**, 9, 1-11.
- [161] J. Kido, *Physics World* **march 1999**, 27-30.
- [162] M. Strukelj, F. Papadimitrakopoulos, T.M. Miller, L.J. Rothberg, *Science* **1995**, 267, 1969-1972.
- [163] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science* **1995**, 267, 1332-1334.
- [164] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl.Phys.Lett.* **1994**, 64, 815-817.

- [165] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610-3616.
- [166] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 531-533.
- [167] J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281-2283.
- [168] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489-1491.
- [169] T. Kugler, A. Johansson, I. Dalsegg, U. Gelius, W.R. Salaneck, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 143-146.
- [170] R. Scharf, *Phys. Blätter* **1999**, *55*, 37-39.
- [171] J. S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3084-3086.
- [172] A.B. Djurisic, T.W. Lau, C.Y. Kwong, W.L. Guo, Y.K. Bai, E. Herbert Li, W.K. Chan, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 273-280.
- [173] Z.-L. Zhang, X.-Y. Jiang, S.-H. Xu, T. Nagatomo, O. Omoto, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 131-132.
- [174] E.I. Haskal, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 187-190.
- [175] A. Elschner, F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 139-143.
- [176] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Caciali, R. Daik, W.J. Feast, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 285-287.
- [177] www.ormecon.com.
- [178] Y. Mori, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Eds.: H. S. Nalwa, S. Miyata), Gordon and Breach Publisher, **1997**.
- [179] M. Stößel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzendorf, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 19-24.
- [180] T.A. Beierlein, W. Brütting, H. Riel, E.I. Haskal, P. Müller, W. Rieß, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 295-297.
- [181] J. Mcelvain, H. Antoniadis, M.R. Hueschen, J.N. Miller, D.M. Roitman, J.R. Sheats, R.L. Moon, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 6002-6007.
- [182] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152-154.
- [183] G. Greczynski, M. Fahlmann, W.R. Salaneck, *Appl. Surface Sci.* **2000**, *166*, 380-386.
- [184] G. Greczynski, W.R. Salaneck, M. Fahlmann, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1625-1628.
- [185] G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 374-381.
- [186] T.M. Brown, I.S. Millard, D.J. Lacey, J.H. Borroughes, R.H. Friend, F. Cacialli, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 93-102.
- [187] T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 3666-3675.
- [188] S.R. Forrest, P.E. Burrows, M.E. Thompson, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Eds.: S. Miyata, H. S. Nalwa), Gordon and Breach Publishers, **1997**.
- [189] G. Wang, C. Yuan, Z. Lu, Y. Wei, in *Photonic Polymer Systems* (Eds.: D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser), Marcel Dekker Inc., New York, **1998**.
- [190] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *Thin solid films* **2000**, *363*, 55-57.
- [191] I. S. Millard, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 119-123.
- [192] D.D.C. Bradley, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1389-1410.
- [193] M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 392-395.
- [194] M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Polym. Adv. Technol.* **1999**, *10*, 1-8.
- [195] M. Schwoerer, W. Rieß, *Spektrum der Wissenschaft Okt.* **1995**, 106-110.

- [196] T.R. Hebner, C.C. Wu, D. Marcy, M.H. Lu, J.C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 519-521.
- [197] J. Bharathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2660-2662.
- [198] H. Kobayashi, D. Kanbe, S. Seki, H. Kiguchi, M. Kimura, I. Yudasaka, S. Miyashita, T. Shimoda, C.R. Towns, J.H. Borroughes, R.H. Friend, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 125-128.
- [199] C. Schmitz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 821-826.
- [200] T.A. Beierlein, H.-P. Ott, H. Hofmann, H. Riel, B. Ruhstaller, B. Crone, S. Karg, W. Rieß, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 178-186.
- [201] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799-801.
- [202] [www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/technologyFeatures/ oled2002Lum.shtml](http://www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/technologyFeatures/oled2002Lum.shtml).
- [203] A.J. Hudson, S. Anderson, K. Ban, H. Bock, Y. Fujita, T. Ogura, I. Rankin, J.M. Rorison, C. Tombling, M.S. Weaver, in *tutorial day of the International Conference on Electroluminescence of molecular materials and related phenomena 2*, Sheffield (United Kingdom), **1999**.
- [204] A. Sempel, M. Büchel, in *European conference on organic electronics and related phenomena*, Potsdam (Germany), **2001**, pp. 49-52.
- [205] [www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/tproductFeatures/ oled2003P.shtml](http://www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/tproductFeatures/oled2003P.shtml).
- [206] J.-C Goh, H.-J. Chung, J. Jang, C.-H. Han, *IEEE electron device letters* **2002**, *23*, 544-546.
- [207] R.M.A. Dawson, Z. Shen, D.A. Furst, S. Connor, J. Hsu, M.G. Kane, R.G. Stewart, A. Ipri, C.N. King, P.J. Green, R.T. Flegal, S. Pearson, W.A. Barrow, E. Dickey, K. King, C.W. Tang, S. Van Slyke, F. Chen, J. Shi, J.C. Sturm, M.H. Lu, *SID* **1998**, 11-14.
- [208] J.L. Stanford, E.S. Schlig, O. Prache, D.B. Dove, T. Ali, W.E. Howard, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 11-22.
- [209] www.tf.uni-kiel.de/matwis/ammat/mw2_ge/index.html.
- [210] T.N. Jackson, Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, H. Klauk, S.F. Nelson, in *International Semiconductor Device Research Symposium*, **1997**, pp. 409-412.
- [211] H. Klauk, Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, *Tech. Dig. - Int. Electron Device Meet.* **1997**, 539-542.
- [212] Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, S.F. Nelson, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1997**, *44*, 1325-1331.
- [213] H. Klauk, D.J. Gundlach, J.A. Nichols, T.N. Jackson, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1999**, *46*, 1258-1263.
- [214] H.E. Katz, Z. Bao, *J. Phys. Chem B* **2000**, *104*, 671-678.
- [215] www.research.philips.com, **1. Sep. 2000**.
- [216] www.idtech.co.jp/en/news/press/20030312.html.
- [217] G. Rajeswaran, M. Itoh, M. Boroson, S. Barry, T.K. Hatwar, K.B. Kahen, K. Yoneda, R. Yokoyama, T. Yamada, N. Komiyama, H. Kanno, H. Takahashi, *SID* **2000**, 1-4.
- [218] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P.G. Zamboni, T. Blevè-Zacheo, *Solid-State Electronics* **2001**, *45*, 1479-1485.
- [219] L. Torsi, A.J. Lovinger, B. Crone, T. Someya, A. Dodabalapur, H.E. Katz, A. Geldrin, *J. Phys. Chem B* **2002**, *106*, 12563-12568.
- [220] G.B. Blanchet, Y.-L. Loo, J.A. Rogers, F. Gao, C.R. Fincher, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 463-465.

- [221] H. Klauk, D.J. Gundlach, J.A. Nichols, C.D. Sheraw, M. Bonse, T.N. Jackson, *Solid State Technol.* **2000**, *43*, 63-77.
- [222] www.plasticlogic.com.
- [223] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1717-1722.
- [224] Z. Bao, J.A. Rogers, H.E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1895-1904.
- [225] J.A. Rogers, Z. Bao, A. Makhija, P. Braun, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 741-745.
- [226] J.A. Rogers, Z. Bao, M. Meier, A. Dodabalapur, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, *Synth.Met.* **2000**, *115*, 5-11.
- [227] A. Huebler, U. Hahn, W. Beier, N. Lasch, T. Fischer, *IEEE Polytronic* **2002**, 172-176.
- [228] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377.
- [229] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37-55.
- [230] F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1037-1039.
- [231] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, A. Yassar, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 163-171.
- [232] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3066-3068.
- [233] W. Brütting, persönl. Mitteilung, **Apr. 2003**.
- [234] Th. Lindner, P. Paasch, S. Scheinert, in *48. Internationales Wissenschaftliches Kolloqium*, TU Ilmenau, **2003**.
- [235] D. Knipp, R.A. Street, A. Völkel, J. Ho, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 347-355.
- [236] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, K. Wussow, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *92*, 5259-5263.
- [237] H. Klauk, D.J. Gundlach, M. Bonse, C.C. Kuo, T.N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1692-1694.
- [238] T.W. Kelley, D.V. Muyres, P.F. Baude, T.P. Smith, T.D. Jones, *Mat. Res. Symp. Proc.* **2003**, *771*, L.6.5.1-L.6.5.10.
- [239] S.W. Leeming, S. Mohialdin-Khaffaf, S.D. Ogier, J. Veres, WO 03/052841 A1, **2003**.
- [240] H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406-408.
- [241] J. Veres, S. Ogier, S. Leeming, B. Brown, D. Cupertino, *Mat. Res. Symp. Proc.* **2002**, *708*, BB8.7.1-BB8.7.8.
- [242] B. Batlogg, in *European conference on organic electronics and related phenomena*, Potsdam (Germany), **2001**.
- [243] H. Sirringhaus, R.H. Friend, X.S. Li, S.C. Moratti, A.B. Holmes, N. Feeder, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3871-3873.
- [244] C.J. Kelley, A. Ghiorghis, J.M. Kauffman, *J.Chem. Research (S)* **1997**, 446-447.
- [245] C.J. Kelley, A. Ghiorghis, Y. Qin, J.M. Kauffman, J.A. Novinski, W.J. Boyko, *J.Chem. Research (S)* **1999**, 80-81.
- [246] www.exciton.com.
- [247] X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X.M. Ding, X.Y. Hou, X.M. Zhang, X.Q. He, S.T. Lee, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 265-269.
- [248] M. Jandke, Diplomarbeit, Universität Bayreuth **1997**.
- [249] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2627-2629.
- [250] Y. Kijima, N. Asai, S.-I. Tamura, *Jpn.J.Appl.Phys.* **1999**, *38*, 5274-5277.
- [251] H. Ogawa, K. Ohnishi, Y. Shirota, *Synth.Met.* **1997**, *91*, 243-245.
- [252] K. Okumoto, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1231-1233.
- [253] Y. Shirota, in *European conference on organic electronics and related phenomena*, Potsdam (Germany), **2001**.

- [254] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853-3855.
- [255] C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 3-7.
- [256] L.-J. Rothberg, M. Yan, F. Papdimitrakopoulos, M.E. Galvin, E.W. Kwock, T.M. Miller, *Synth.Met.* **1996**, *80*, 41-58.
- [257] Y.-H. Kim, D.-C. Shin, S.-H. Kim, C.-H. Ko, H.-S. Yu, Y.-S. Chae, S.-K. Kwon, *Adv.Mater.* **2001**, *13*, 1690-1693.
- [258] M. Rehan, A.-D.Schlüter, G. Wegner, W.J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054-1059.
- [259] M. Rehan, A.-D.Schlüter, G. Wegner, W.J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060-1062.
- [260] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016-2020.
- [261] S. Setayesh, A.C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E.J.W. List, G. Leising, *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *123*, 946-953.
- [262] G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, L. Athouel, G. Froyer, U. Scherf, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 185-189.
- [263] U. Scherf, *J.Mater.Chem.* **1999**, *9*, 1853-1864.
- [264] M. Forster, U. Scherf, *Macromol. Rapid, Commun.* **2000**, *21*, 810-813.
- [265] H.-G. Nothofer, Dissertation thesis, Potsdam **2001**.
- [266] M. Kreyenschmidt, G. Klärner, T.Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W.D. Chen, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099-1103.
- [267] G. Klärner, M.H. Davey, W.-D. Chen, J.C. Scott, R.D. Miller, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 993-997.
- [268] G. Klärner, J.-I. Lee, M.H. Davey, R.D. Miller, *Adv.Mater.* **1999**, *11*, 115-119.
- [269] J. Teetsov, D.A. Vanden Bout, *J.Phys.Chem. B* **2000**, *104*, 9378-9387.
- [270] T. Sano, Y. Hamada, K. Shibata, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* **1998**, *4*, 34-39.
- [271] H. Geissler, in *Transition Metals for organic synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, **1998**.
- [272] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *New.J.Chem.* **1985**, *10*, 169-177.
- [273] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jap.J.Appl.Phys.* **1989**, *28*, L1433-L1435.
- [274] G. Shiavon, G. Zotti, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *186*, 191-199.
- [275] Q. Pei, Y. Yang, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 7416-7417.
- [276] S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A.D. Schlüter, *Macromol.Chem.Phys.* **2000**, *201*, 139-142.
- [277] T. Yamamoto, *Prog.Polym.Sci.* **1993**, *171*, 1153-1205.
- [278] T. Kanbara, T. Yamamoto, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3464-3466.
- [279] T. Kanbara, T. Yamamoto, *Chem.Lett.* **1993**, 1459-1462.
- [280] T. Kanbara, T. Inoue, K. Sugiyama, T. Yamamoto, *Synth.Met.* **1995**, *71*, 2207-2208.
- [281] T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue, T. Kanbara, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 3930-3937.
- [282] T. Yamamoto, in *fifth international symposium on functional p-electron systems*, Ulm/Neu-Ulm (Germany), **2002**.
- [283] O. Stephan, J.-C. Vial, *Synt.Met* **1999**, *106*, 115-119.
- [284] N. Miuyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1457-1483.
- [285] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
- [286] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83-90.
- [287] S.-M. Zhou, M.-Z. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3951-3954.

- [288] H. Chen, M.-Z. Deng, *Organic Lett.* **2000**, 2, 1649-1651.
- [289] T.-H. Huang, H.-M. Chang, M.-Y. Wu, C.-H. Cheng, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 99-105.
- [290] N.A. Ali, A. McKillop, M.B. Mitchell, R.A. Rebeleo, P.J. Wallbank, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8117-8126.
- [291] X. Bei, T. Crevier, A.S. Guram, B. Jandeleit, T.S. Powers, H.W. Turner, T. Uno, W.H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3855-3858.
- [292] L.J. Gooßen, *Chem. Commun.* **2001**, 669-670.
- [293] C.W.K. Gstöttmayr, V.P.W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1363-1365.
- [294] N. Tanigaki, H. Masuda, K. Kaeriyama, *Polymer* **1997**, 38, 1221-1226.
- [295] M. Ranger, M. Leclerc, *Can J. Chem.* **1998**, 76, 1571-1577.
- [296] M. Ranger, M. Leclerc, *Macromolecules* **1999**, 32, 3306-3313.
- [297] P. Blondin, J. Bouchard, S. Beaupre, M. Belletete, G. Durocher, M. Leclerc, *Macromolecules* **2000**, 33, 5874-5879.
- [298] H.N. Cho, D.Y. Kim, J.K. Kim, C.Y. Kim, *Synth. Met.* **1997**, 91, 293-296.
- [299] W.-L. Yu, Y. Cao, J. Pei, W. Huang, A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3270-3272.
- [300] W.-L. Yu, J. Pei, W. Huang, A.J. Heeger, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 828-831.
- [301] F.E. Goodson, T.I. Wallow, B.M. Novak, *Macromolecules* **1998**, 31, 2047-2056.
- [302] S. H. Lee, T. Tsutsui, *Thin Solid Films* **2000**, 363, 76-80.
- [303] C.A. Briehn, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, 119, 121-122.
- [304] T. Kirschbaum, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, 119, 127-128.
- [305] M.-S. Schiedel, C.A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 200-208.
- [306] J. Pielichowski, J. Kyzioł, *Monatshefte für Chemie* **1974**, 105, 1306-1312.
- [307] M. Sonntag, Diplomarbeit, Universität Bayreuth **2002**.
- [308] E.J.W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 374-377.
- [309] U. Scherf, E.J.W. List, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477-487.
- [310] M. Fukada, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. (A)* **1993**, 31, 2465-2471.
- [311] M. Ranger, D. Randeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, 30, 7686-7691.
- [312] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower, *Organische Chemie*, 2. ed., VCH, Weinheim, **1994**.
- [313] M. Lux, P. Strohrigl, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 811-820.
- [314] D.A. Patrick, D.W. Boykin, D.W. Wilson, F.A. Tanious, J. Spsychala, B.C. Bender, J.E. Hall, C.C. Dykstra, K.A. Ohemeng, R.R. Tidwell, *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, 32, 781-793.
- [315] C. Beginn, J.V. Grazulevicius, P. Strohrigl, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 2353-2370.
- [316] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508-7510.
- [317] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, 6458-6459.
- [318] F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, N. Marcopulos, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 213-216.
- [319] C. Hohle, Diplomarbeit, Universität Bayreuth **1997**.
- [320] S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1926**, 526-553.
- [321] Y.H. Kim, R. Beckerbauer, *Macromolecules* **1994**, 27, 1968-1971.
- [322] E. Rebourt, B. Pepin-Donat, E. Dinh, *Polymer* **1995**, 36, 399-412.
- [323] W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 12, 187-193.

- [324] L. Malatesta, M. Angoletta, *J.Chem.Soc.* **1957**, 1186-1188.
- [325] G.P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 531-558.
- [326] Y. Shirota, M. Kinoshita, K. Okumoto, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 203-210.
- [327] H. Kirschner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. ed., Vieweg-Verlag, Braunschweig-Wiesbaden, **1994**.
- [328] www.fkp.physik.tu-darmstadt.de.
- [329] O. Lafuente, pers. Mitteilung, **Okt. 2003**.
- [330] D. Lose, Dissertation, Universität Halle **2000**.
- [331] B.P. Hoag, D.L. Gin, *Adv.Mater.* **1998**, *10*, 1546-1551.
- [332] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 20. ed., S.Hirzel-Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [333] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**.
- [334] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- [335] U. Geissler, M. L. Hallensleben, A. Rienecker, N. Rohde, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 87-92.
- [336] H. Saadeh, T. Goodson III, L. Yu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4608-4612.
- [337] M. Belletete, S. Beaupre, J. Bouchard, P. Blondin, M. Leclerc, G. Durocher, *J.Phys.Chem. B* **2000**, *104*, 9118-9125.
- [338] F. Cacialli, in *Photonic Polymer Systems* (Eds.: D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser), Marcel Dekker Inc., New York, **1998**.
- [339] E. Conwell, *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5*, 218-222.
- [340] V.N Bliznyuk, S.A. Carter, J.C. Scott, G.Klärner, R.D. Miller, D.C. Miller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 361-369.
- [341] K.-H. Weinfurter, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2502-2504.
- [342] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D.C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda, D. Neher, *Adv.Mater.* **2001**, *13*, 565-570.
- [343] C. Xia, R.C. Advincula, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854-5859.
- [344] S. Becker, C. Ego, A.C. Grimsdale, E.J.W. List, D. Marsitzky, A. Pogantsch, S. Setayesh, G. Leising, K. Müllen, *Synth.Met.* **2002**, *125*, 73-80.
- [345] H. Becker, A. Büsing, A. Falcou, S. Heun, E. Kluge, A. Parham, P. Stößel, H. Spreitzer, K. Treacher, H. Vestweber, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 49-67.
- [346] P. Scandiucci de Freitas, U. Scherf, M. Collon, E.J.W. List, *e-polymers* **2002**, *9*, 1-7.
- [347] S. Panozzo, J.-C. Vial, Y. Kervella, O. Stephan, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 3495-3502.
- [348] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671-675.
- [349] K.S. Whitehead, M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Jandke, P. Strohhriegl, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2946-2948.
- [350] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4490-4495.
- [351] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [352] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv.Mater.* **1995**, *7*, 551-554.
- [353] K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 699-707.
- [354] S. Janietz, D.D.C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453-2455.

- [355] G. Klärner, R.D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009.
- [356] K. Itano, H. Ogawa, Y. Shiota, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 636-638.
- [357] T. Virgili, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 58-62.
- [358] D. Neher, persönliche Mitteilung, **2003**.
- [359] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5259-5263.
- [360] D. Fichou, *J.Mater.Chem.* **1999**, *10*, 571-588.
- [361] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P.T. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [362] Z. Bao, A. Dodabalapur, A.J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108-4110.
- [363] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Synt. Met.* **2000**, *111-112*.
- [364] H. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1372-1374.
- [365] B.M. Mattis, P.C. Chang, V. Subramanian, *Mat. Res. Symp. Proc.* **2003**, *771*, L10.35.11-L10.35.16.
- [366] H. Meng, Z. Bao, A.J. Lovinger, B.-C Wang, A. M. Mujsce, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214-9215.
- [367] Z. Bao, in *fifth international symposium on functional p-electron systems*, Ulm/Neu-Ulm (Germany), **2002**.
- [368] H. Finkelmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 840-848.
- [369] M. Ballauff, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 63-68.
- [370] M. Grell, M. Redecker, K.S. Whitehead, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, E.P. Woo, W. Wu, *Liquid Crystals* **1999**, *26*, 1403-1407.
- [371] D.J. Broer, in *Polymer Science Technology, Vol. 3* (Eds.: J.-P. Fonassier, J. F. Rabeto), Elsevier, London, **1993**.
- [372] K. Kürschner, Dissertation, Universität Bayreuth **1999**.
- [373] T. Pfeuffer, Dissertation, Universität Bayreuth **2001**.
- [374] D.J. Broer, G.M. Mol, J.A.M.M. van Haaren, J. Lub, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 573-578.
- [375] D.J. Broer, R.A.M. Hikmet, G. Challa, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 3201.
- [376] D.J. Broer, J. Boven, G.N. Mol, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2255-2269.
- [377] T. Pfeuffer, D. Hanft, P. Strohrriegl, *Liquid Crystals* **2002**, *29*, 1555-1564.
- [378] D.J. Broer, H. Finkelmann, K. Kondo, *Makromol. Chem.* **1988**, *198*, 185-194.
- [379] P.J. Flory, *Proc. Royal. Soc.* **1956**, *A234*, 73-89.
- [380] P.J. Flory, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *59*, 1-36.
- [381] A. Bacher, P.G. Bentley, D.D.C. Bradley, L.K. Douglas, P.A. Glarvey, M. Grell, K.S. Whitehead, M.L. Turner, *J.Mater.Chem.* **1999**, *9*, 2985-2989.
- [382] A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, P.O. Jackson, S.M. Khan, L. May, M. O'Neill, J.E. Nicholls, S.M. Kelly, G.J. Richards, *Adv.Mater.* **2000**, *12*, 971-974.
- [383] H. Thiem, Diplomarbeit, Universität Bayreuth **2001**.
- [384] M. Jandke, D. Hanft, P. Strohrriegl, K.S. Whitehead, M. Grell, D.D.C. Bradley, *Proc. SPIE* **2001**, *4105*, 338-347.
- [385] H. Thiem, persönliche Mitteilung, **2003**.
- [386] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, W.W. Wu, E.P. Woo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241-246.
- [387] K. Smith, D.M. James, A.G. Mistry, M.R. Bye, D.J. Faulkner, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7479-7488.

- [388] J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680-4682.
- [389] T. Yamato, C. Hideshima, K. Suehiro, M. Tashiro, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, *J.Org.Chem.* **1991**, *56*, 6248-6250.
- [390] S.J.G. Linkletter, G.A. Pearson, R.I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5269-5272.
- [391] M. Grell, D.D.C. Bradley, *Adv.Mater.* **1999**, *11*, 895-905.
- [392] C. Chi, S. Höger, G. Wegner, in *fifth international symposium on functional p-electron systems*, Ulm/Neu-Ulm (Germany), **2002**.
- [393] J. Jo, D.Y. Yoon, G. Wegner, S. Höger, in *224th ACS National Meeting*, Boston, United States, **2002**.
- [394] Y. Geng, S.W. Culligan, A. Trajkovska, J.U. Wallace, S.H. Chen, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 542-549.
- [395] S.W. Culligan, Y. Geng, S.H. Chen, K. Klubek, K.M. Vaeth, C.W. Tang, *Adv.Mater.* **2003**, *15*, 1176-1180.
- [396] M. Grell, D.D.C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K.S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
- [397] M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo, M. Soliman, *Acta Polymer.* **1998**, *49*, 439-444.
- [398] H.-G. Nothofer, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, W. Knoll, U. Scherf, A. Yasuda, in *Proceedings of the International Conference on Electroluminescence and related phenomena II*, Sheffield (UK), **1999**.
- [399] S. Kawana, M. Durrell, J. Lu, J.E. Macdonald, M. Grell, D.D.C. Bradley, P.C. Jukes, R.A.L. Jones, S.L. Bennett, *Polymer* **2002**, *43*, 1907-1913.
- [400] J.V. Allen, J. Fergus, S.W. Leeming, J.D. Morgan, M. Thomas, WO 99/32537, **1999**.
- [401] B.A. Brown, D.C. Cupertino, S.W. Leeming, J.D. Schofield, J. Veres, S.G. Yeates, WO 02/45184 A1, **2002**.
- [402] J.P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S.L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818.
- [403] B.H. Yang, S.L. Buchwald, *J.Organomet.Chem.* **1999**, *576*, 126-146.
- [404] J.F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067.
- [405] A. Klapars, J.C. Antilla, X. Huang, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727-7729.
- [406] J.L. Louie, J.F. Hartwig, A.J. Fry, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, *119*, 11695-11696.
- [407] S. Lindner, Diplomarbeit, Universität Bayreuth **2002**.
- [408] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605-625.
- [409] K. Seki, E. Ito, H. Ishii, *Synth.Met.* **1997**, *91*, 137-142.
- [410] S. Schrader, M.B. Casu, P. Imperia, M. Jandke, P. Strohriegl, *Proc. SPIE* **2002**, *4464*, 163-171.
- [411] A. Rajagopal, C.I. Wu, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 2649-2655.
- [412] J. Kalinowski, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Eds.: S. Miyata, H. S. Nalwa), Gordon and Breach Publishers, **1997**.
- [413] V. Savvateev, A. Yakimov, D. Davidov, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 519-531.
- [414] I.D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656-1666.
- [415] H. Bässler, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 402-418.
- [416] C.C. Wu, J.K.M. Chun, P.E. Burrows, J.C. Sturm, M.E. Thompson, S.R. Forrest, R.A. Register, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *86*, 853-856.
- [417] J.W. Jang, D.K. Oh, C.H. Lee, C.E. Lee, D.W. Lee, J.-I. Jin, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 475-476.

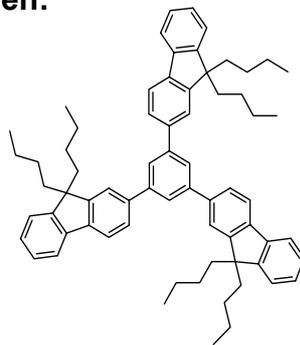
- [418] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, C.T.H.F. Liedenbaum, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 390-401.
- [419] P.W.M. Blom, H.C.F. Martens, N.J. Huiberts, *Synt. Met.* **2001**, 121, 1621-1624.
- [420] S.J. Martin, J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, A.B. Walker, *J. Phys. : Condens. Matter.* **2002**, 14, 9925-9933.
- [421] W. Rieß, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Eds.: S. Miyata, H. S. Nalwa), Gordon and Breach Publishers, **1997**.
- [422] E.L. Frankevich, A.A. Lymarev, I. Sokolik, F.E. Karasz, S. Blumenstengel, R.H. Baughmann, H.H. Hörhold, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 9320-9324.
- [423] J.-L. Bredas, J. Cornil, A.J. Heeger, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 447-452.
- [424] J. Kalinowski, N. Camaioni, P.O. Di Marco, V. Fattori, A. Martelli, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 513-515.
- [425] H. Bäessler, Y.H. Tak, D.V. Khramtchenkov, V.R. Nikitenko, *Synth. Met.* **1997**, 91, 173-179.
- [426] I.D.W. Samuel, G. Rumbles, C.J. Collison, B. Crystwall, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Synth. Met.* **1996**, 76, 15-18.
- [427] H. Becker, S.E. Burns, R.H. Friend, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 1893-1905.
- [428] B. Schweitzer, H. Bäessler, *Synth. Met.* **2000**, 109, 1-6.
- [429] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu, *Phys. Blätter* **1998**, 54, 225-230.
- [430] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Silbley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151-154.
- [431] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6.
- [432] V. Cleave, G. Yahioglu, P. Le Barny, D.-H. Hwang, A.B. Holmes, R.H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 44-47.
- [433] R.J. Holmes, S.R. Forrest, Y.-J. Tung, R.C. Kwong, J.J. Brown, S. Garon, M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422-2424.
- [434] T. Wakimoto, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Eds.: S. Miyata, H. S. Nalwa), Gordon and Breach Publishers, **1997**.
- [435] N.C. Greenham, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 491-494.
- [436] G. Li, J. Shinar, *Proc. SPIE* **2002**, 4464, 113-121.
- [437] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A.J. Heeger, *Nature* **1999**, 397, 414-417.
- [438] M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z.V. Vardeny, *Nature* **2001**, 401, 494-497.
- [439] E.R. Bittner, M.N. Kobrak, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1635-1636.
- [440] M. Wohlgenannt, Z.V. Vardeny, *Synt. Met.* **2002**, 125, 55-63.
- [441] www.physik.fu-berlin.de/~brewer/ph3_photomet.html.
- [442] Z.-L. Zhang, X.-Y. Jiang, S.-H. Xu, T. Nagatomo, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Eds.: S. Miyata, H. S. Nalwa), Gordon and Breach Publishers, **1997**.
- [443] www.cie.co.at.
- [444] A.W. Grice, D.D.C. Bradley, M.T. Bernius, M. Inbasekaran, W.W. Wu, E.P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 629-631.
- [445] J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 761-763.
- [446] A.G. Mückl, S. Berleb, W. Brütting, M. Schworer, *Synt. Met.* **2000**, 111-112, 91-94.
- [447] W. Rieß, H. Riel, T. Beierlein, W. Brütting, P. Müller, P.F. Seidler, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, 45, 77-88.

- [448] M.C.J.M. Vissenberg, M. Matters, *Phys Rev B* **1998**, *57*, 12964-12967.
- [449] M. Matters, D.M. de Leeuw, M.J.C.M. Vissenberg, C.M. Hart, P.T. Herwig, T. Gneus, C.M.J. Mutsars, C.J. Dury, *Optical Materials* **1999**, *12*, 189-197.
- [450] E.J. Meijer, C. Tanase, P.W.M. Blom, E. van Veenendaal, B.-H. Huisman, D.M. de Leeuw, T.M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3838-3840.
- [451] M.L. Swiggers, G. Xia, J.D. Slinker, A.A. Gorodetsky, G.G. Mallarias, R.L. Headrick, B.T. Weslowski, R.N. Shashidhar, C.S. Dulcey, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1300-1303.
- [452] M. Schadt, H. Seiberle, *SID* **1997**, 397-400.
- [453] M. Obi, S. Morino, K. Ichimura, *Macromol. Rapid, Commun.* **1998**, *19*, 643-646.
- [454] www.rolic.com.

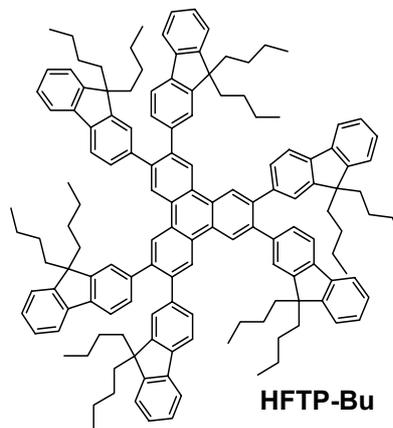
11. Strukturformelindex

Sternförmige Verbindungen:

Kern : Benzol, Triphenylen
Flügel: Fluoren

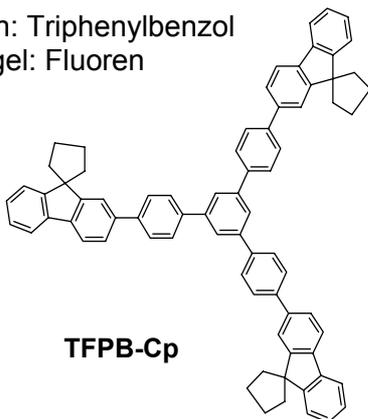


TFB-Bu

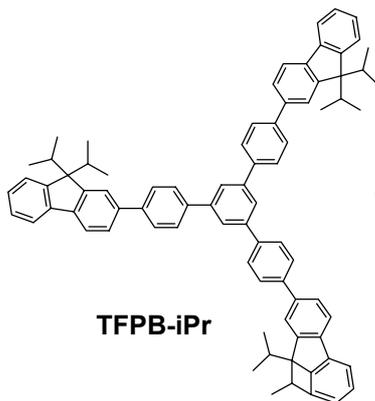


HFTP-Bu

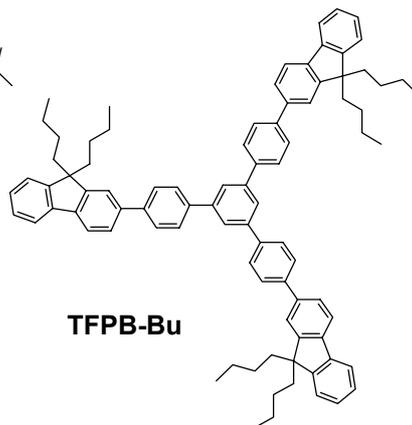
Kern: Triphenylbenzol
Flügel: Fluoren



TFPB-Cp

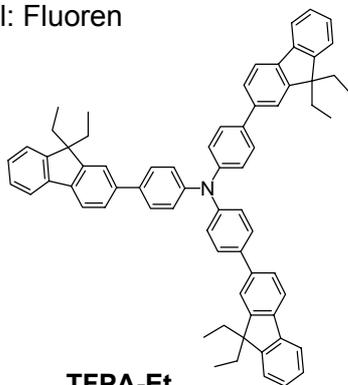


TFPB-iPr

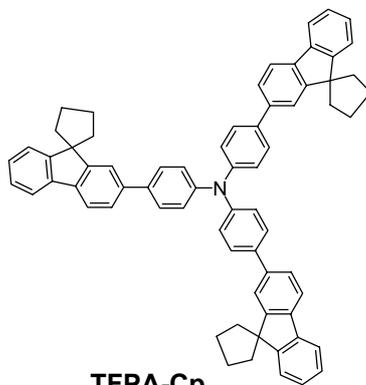


TFPB-Bu

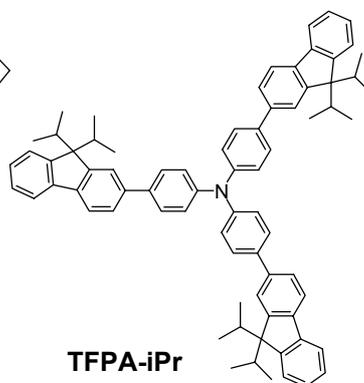
Kern: Triphenylamin
Flügel: Fluoren



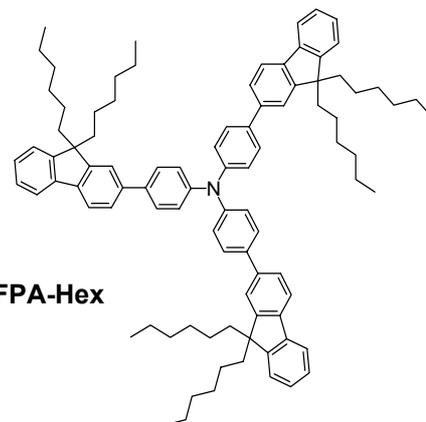
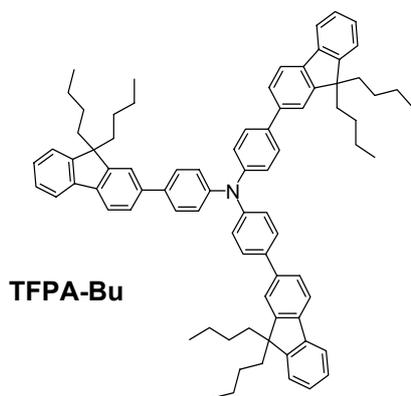
TFPA-Et



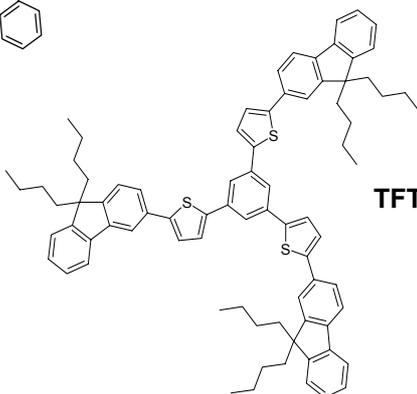
TFPA-Cp



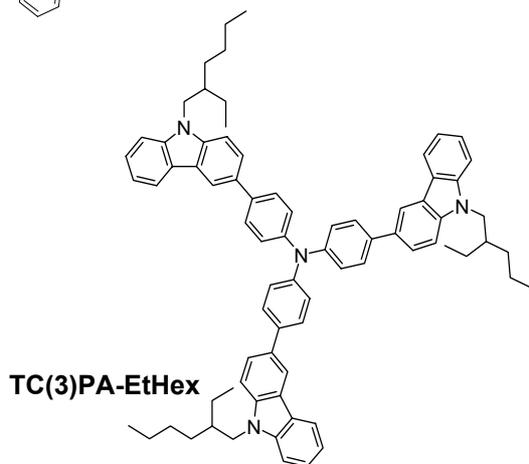
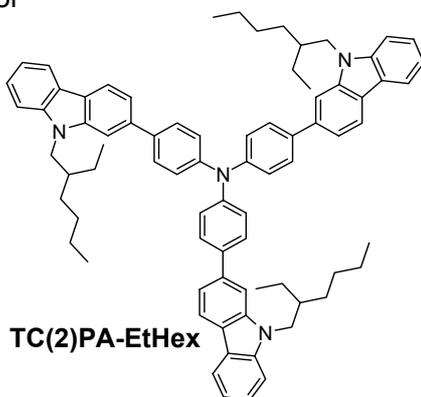
TFPA-iPr



Kern: Tristhienylbenzol
Flügel: Fluoren

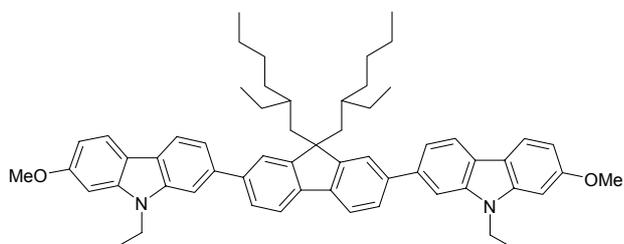
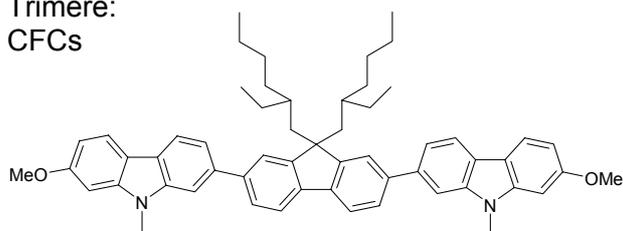


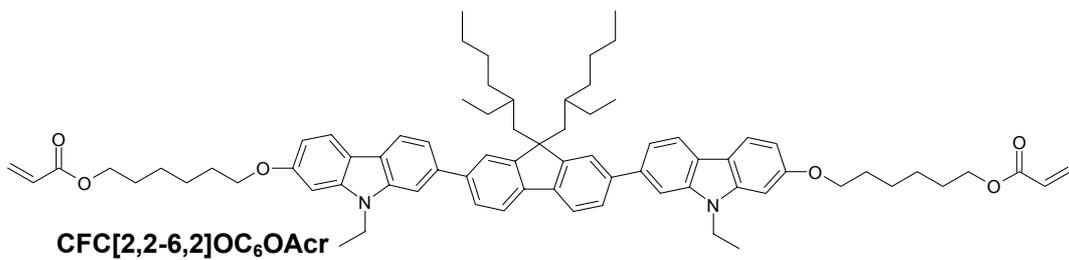
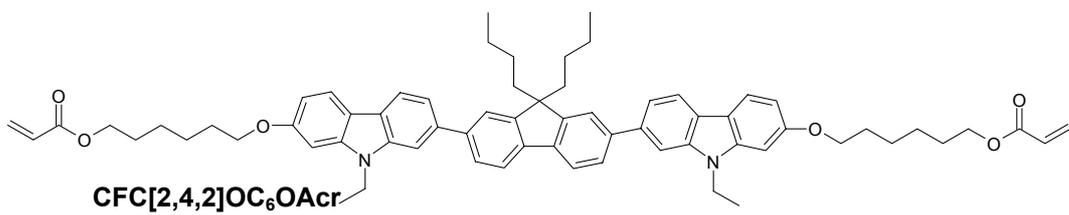
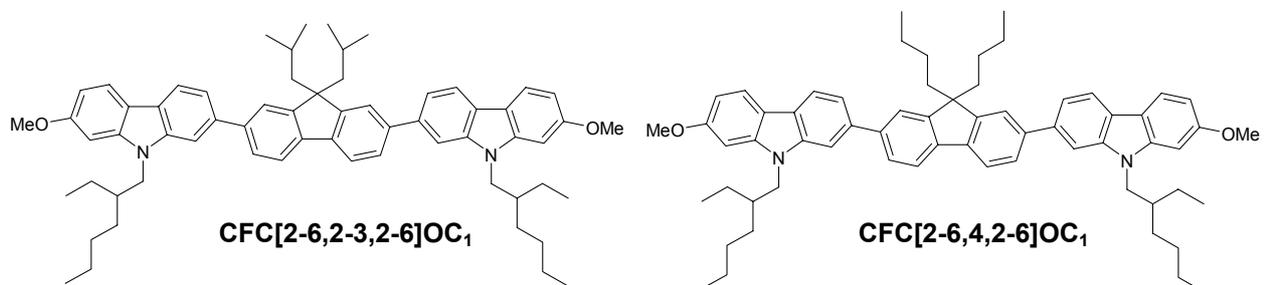
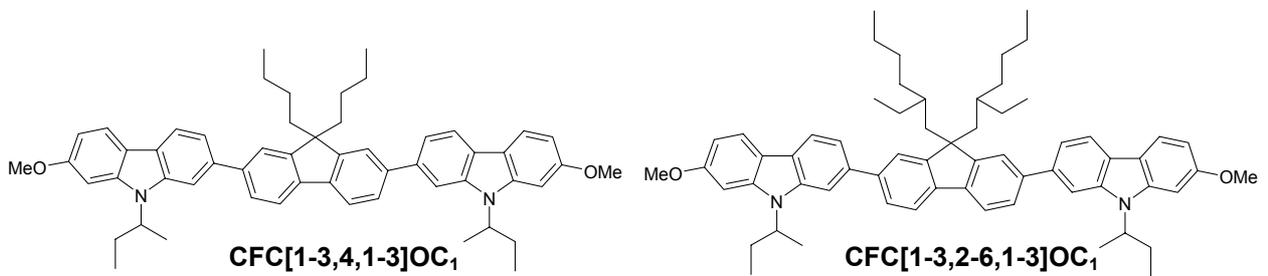
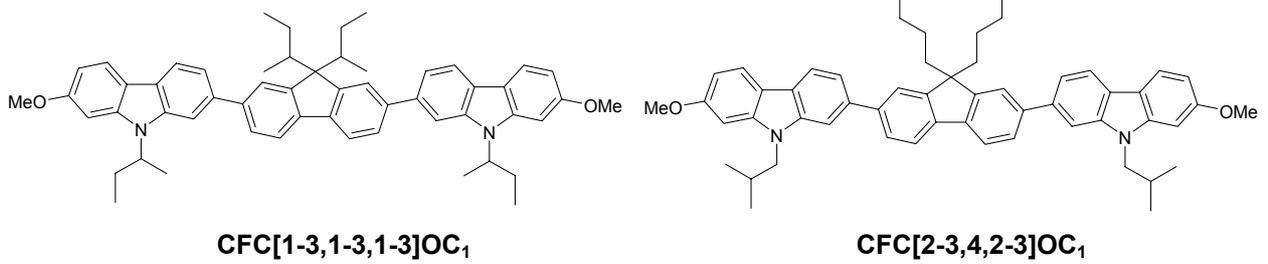
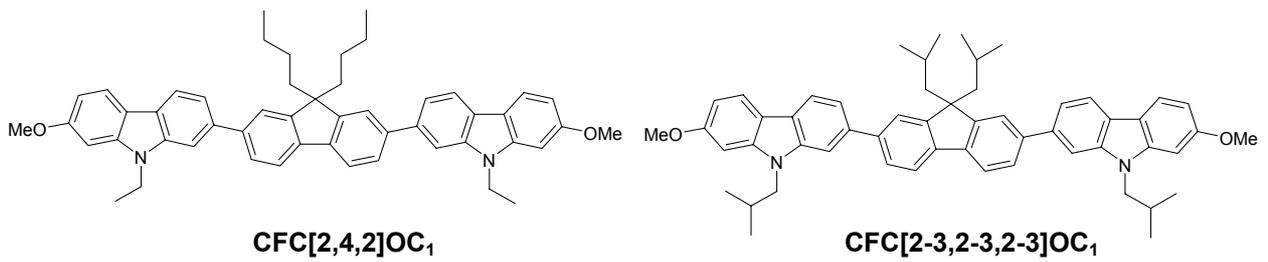
Kern: Triphenylamin
Flügel: Carbazol



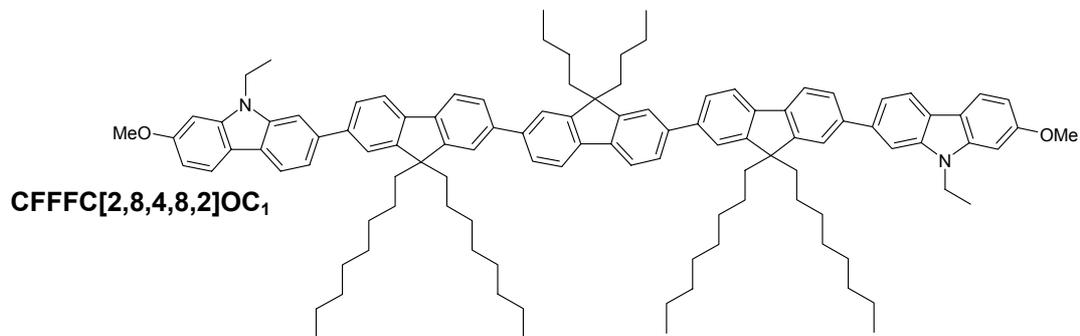
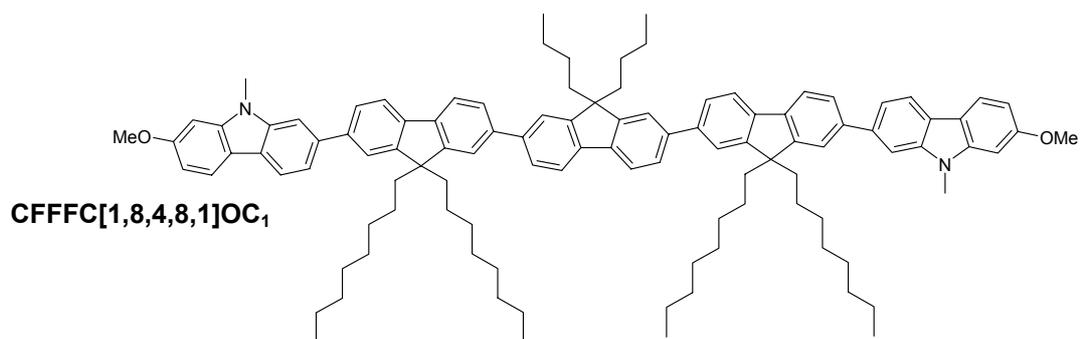
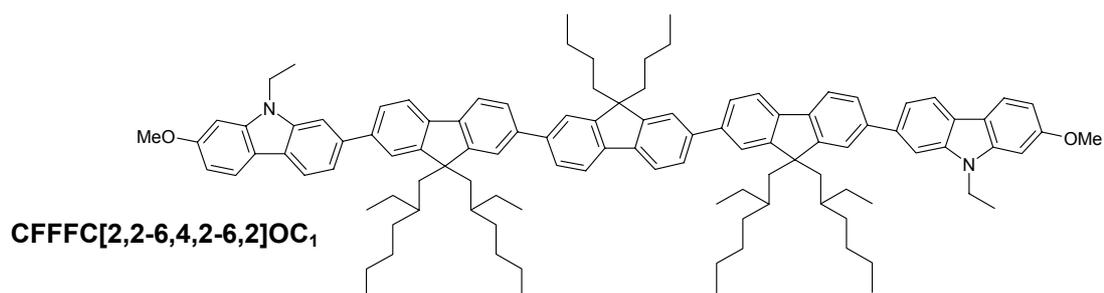
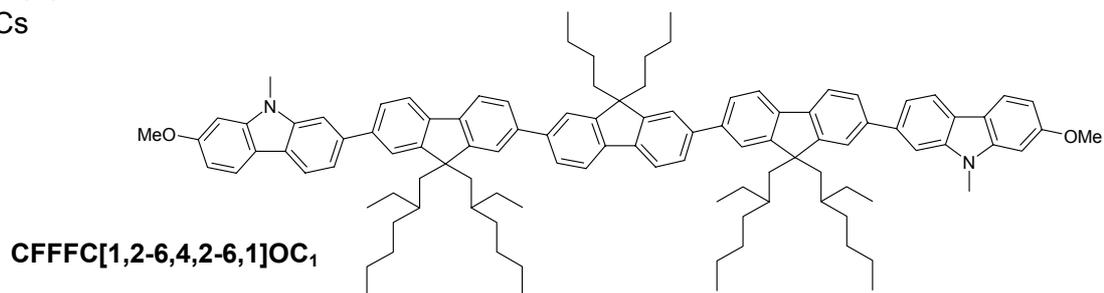
2,7-verknüpfte lineare Verbindungen:

Trimere:
CFCs

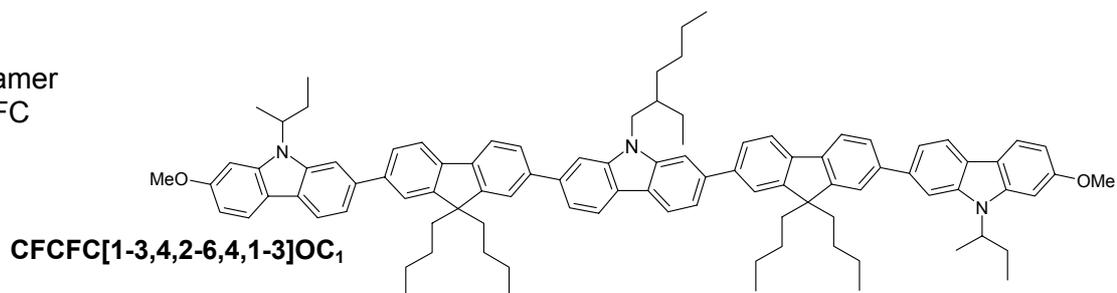


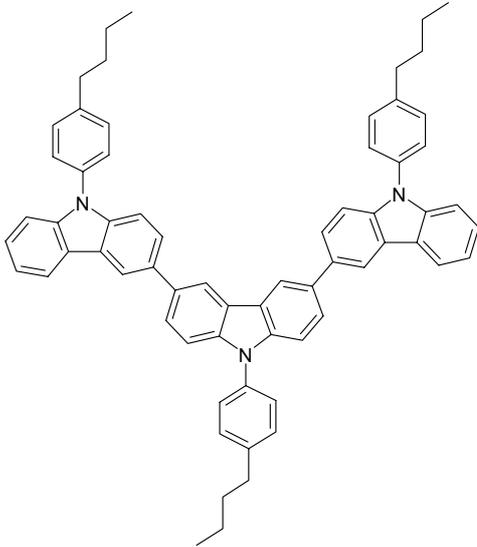


Pentamere:
CFFFC

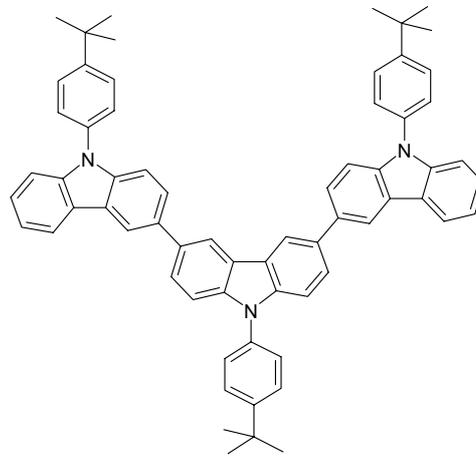


Pentamer
CFCFC



N-Aryl-Tercarbazole:

**9,9',9''-Tris-(4-n-butyl-phenyl)-
[3,3';6',3'']tercarbazol**



**9,9',9''-Tris-(4-t-butyl-phenyl)-
[3,3';6',3'']tercarbazol**

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen:

M. Jandke, K. Kreger, P. Strohrriegl

„Poly(phenylquinoxalines) by vapor deposition polymerization“
Synth. Met. 111-112, **2000**, 221.

K. Kreger, M. Jandke, P. Strohrriegl

„Novel starshaped molecules based on fluorene“
Synth. Met. 119, **2001**, 163.

A. Bolognesi, C. Botta, D. Facchinetti, M. Jandke, K. Kreger, P. Strohrriegl, A. Relini, R. Rolandi, S. Blumstengel

„Polarized electroluminescence in double-layer light-emitting diodes with perpendicularly oriented polymers“
Adv. Mater. 13, **2001**, 1072

A. Bolognesi, C. Botta, D. Facchinetti, M. Jandke, K. Kreger, P. Strohrriegl, S. Blumstengel, A. Relini, R. Rolandi

„Polarized electroluminescence in double layer LEDs with perpendicularly oriented polymers“
Polymer Preprints 43, **2002**, 122.

A. Bolognesi, C. Botta, D. Facchinetti, M. Jandke, K. Kreger, P. Strohrriegl, S. Blumstengel

„Polarized electroluminescence in double layer LEDs with perpendicularly oriented polymers“
Mat. Res. Soc. Symp. 665, **2002**, 75

M. Sonntag, K. Kreger, D. Hanft, P. Strohrriegl

„Star shaped molecules for the use in organic field effect transistors“
in Vorbereitung

Posterbeiträge:

M. Jandke, K. Kreger, P. Strohrriegl

„Poly(phenylquinoxalines) by vapor deposition polymerization“
2nd International Conference on Electroluminescence from molecular materials and related phenomena, Sheffield, 1999

M. Jandke, K. Kreger, P. Strohrriegl

„Poly(phenylquinoxalines) by vapor deposition polymerization“
Bayreuth Polymer & Materials Research Symposium, Bayreuth, 1999

K. Kreger, M. Jandke, P. Strohrriegl

„Novel starshaped molecules based on fluorene“
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Bad Gastein, 2000

K. Kreger, P. Strohrriegl

„Small molecules based on fluorene – blue light emitting materials for the use in OLEDs“
244. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef, 2000

K. Kreger, H. Thiem, P. Strohrriegl

„Fluorene model compounds for optoelectronic applications“
Bayreuth Polymer & Materials Research Symposium, Bayreuth, 2001

K. Kreger, H. Thiem, P. Strohriegl
„New starburst model compounds for OLEDs“
European Conference on organic electronics and related phenomena (ECOER'01), Potsdam, 2001

K. Kreger, H. Thiem, M. Jandke, D. Hanft, P. Strohriegl
„New fluorene compounds for optoelectronic applications“
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 2002

P. Strohriegl, K. Kreger, H. Thiem, M. Jandke
“Fluorene containing materials for optoelectronic applications”
Fifth International symposium on functional p-electron systems, Ulm/Neu-Ulm, 2002

Erklärung

Die vorliegende Arbeit habe ich selbst verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht versucht habe, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, April 2004

.....
(Klaus Kreger)