

**Neue Triazol- und Triazin-basierte
Matrixmaterialien für blaue
organische Leuchtdioden**

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Promotionsprogramm

Photophysik synthetischer und biologischer multichromophorer Systeme
der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften

vorgelegt von

Daniel Wagner

geboren in Pegnitz / Deutschland

Bayreuth, 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2010 bis Juli 2014 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I der Universität Bayreuth unter Betreuung von Prof. Dr. Peter Strohhriegl angefertigt.

Amtierender Direktor der Graduiertenschule: Prof. Dr. Franz X. Schmid

Dissertation eingereicht: 16.07.2014

Zulassung durch Prüfungskommission: 04.12.2014

Wissenschaftliches Kolloquium: 08.12.2014

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Peter Strohhriegl (Erstgutachter)

Prof. Dr. Anna Köhler (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Carlo Unverzagt (Vorsitz)

Prof. Dr. Georg Papastavrou

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Lichtemission in organischen Halbleitern	4
2.2	Aufbau und Funktionsweise von OLEDs.....	7
2.2.1	Ladungsträgerinjektion.....	8
2.2.2	Ladungsträgertransport.....	10
2.2.3	Ladungsträgerrekombination, Bildung und Diffusion von Exzitonen.....	11
2.2.4	Lichtemission	13
2.3	Multischicht-OLED.....	14
2.4	Kenngößen von OLEDs.....	15
2.4.1	Lichttechnische Größen	16
2.4.2	Effizienz.....	17
2.4.3	Einsatzspannung und Arbeitspunkt.....	20
2.4.4	Lebensdauer	20
2.5	Weißlicht-OLEDs.....	21
2.5.1	Architektur von Weißlicht-OLEDs.....	21
2.5.2	Charakterisierung von Weißlichtquellen	23
2.6	Materialien für organische Leuchtdioden.....	25
2.6.1	Lochtransportmaterialien	26
2.6.2	Elektronentransportmaterialien.....	28
2.6.3	Phosphoreszenzmitter.....	29
2.6.4	Matrixmaterialien	31
3	Ziel der Arbeit	37
4	1,2,4-Triazole	40
4.1	Literaturbekannte 1,2,4-Triazole	40

4.2	Konzept	42
4.3	Synthese der Triazol-Matrixmaterialien	44
4.3.1	Synthese des 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazols TTaz	45
4.3.2	Synthese des 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols DBFTaz ...	47
4.3.3	Synthese des 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazols 10	55
4.3.4	Synthese des 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-5-phenyl-1,2,4-triazols DBFTazC	59
4.3.5	Synthese des 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-Triazols 4-TTaz	64
4.3.6	Synthese des 4-(Dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols 4-DBFTaz	65
4.3.7	Synthese des 4-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols 4-DBFTazC	66
4.4	Thermische Eigenschaften	68
4.5	Optische Eigenschaften.....	73
4.6	Elektrochemische Eigenschaften	76
4.7	Energieübertrag	81
5	1,3,5-Triazine.....	85
5.1	Literaturbekannte bipolare 1,3,5-Triazine	85
5.2	Konzept	87
5.3	Synthese der bipolaren 1,3,5-Triazine BPTRZ und MBPTRZ	88
5.3.1	Nucleophile Subst. zum 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-chlor-1,3,5-triazin 17 ...	90
5.3.2	Homokupplung von 3-Bromphenylboronsäure	90
5.3.3	Iodierung von 2,2'-Dimethylbiphenyl.....	91
5.3.4	Ullmann-Kupplung.....	92
5.3.5	Miyaura-Borylierung.....	92
5.3.6	Suzuki-Miyaura-Kupplung	94

5.4	Thermische Eigenschaften	97
5.5	Optische Eigenschaften und DFT-Berechnungen.....	100
5.6	Elektrochemische Eigenschaften	107
5.7	Phosphoreszente OLEDs.....	112
5.7.1	Stackaufbau	112
5.7.2	Ergebnisse.....	114
6	Leuchtdioden auf TADF-Basis.....	117
6.1	Materialeigenschaften	118
6.2	Fluoreszenzquantenausbeute	121
6.2.1	Messmethode.....	122
6.2.2	Effekt von Sauerstoff	124
6.2.3	Lösungsmittelleffekt.....	125
6.2.4	Konzentrationseffekt.....	126
6.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung	127
6.4	BPTRZ/MBPTRZ als TADF-Emitter	130
6.5	BPTRZ/MBPTRZ als Matrixmaterial für TADF-Emitter.....	133
6.5.1	Stackaufbau	134
6.5.2	Ergebnisse.....	136
7	Zusammenfassung.....	140
8	Summary.....	146
9	Experimenteller Teil.....	151
9.1	Messgeräte und Hilfsmittel	151
9.2	Chemikalien und Lösungsmittel	152
9.3	Synthesen	153
9.3.1	Triazolverbindungen.....	153
9.3.2	Triazinverbindungen.....	169

10	Literaturverzeichnis.....	177
11	Strukturverzeichnis.....	187
12	Abkürzungsverzeichnis	189
13	Publikationsliste	191
	Danksagung	193
	Erklärung	195

1 Einleitung

Der rasante Fortschritt in der Informationstechnologie in den letzten Jahren führt zu einem hohen Anspruch an die Gerätetechnik und ihren Eigenschaften. Die tagtäglich verwendeten Mobiltelefone, Laptops, Tablet PCs, e-Reader und PDAs (*personal digital assistant*) sind alle auf Flachbildschirme (*flat panel displays*) angewiesen. Die bis dato marktführende Technologie für Flachbildschirme ist die Flüssigkristallanzeige (LCD, *liquid crystal display*), die jedoch einige spezifische Nachteile wie geringe Effizienz und eine benötigte Hintergrundbeleuchtung aufweisen. Eine vielversprechende Alternative zu LCDs stellen organische Leuchtdioden (OLEDs, *organic light emitting diodes*) dar, bei denen die Dioden bei Anlegen einer Spannung selbst Licht emittieren und somit keine Hintergrundbeleuchtung benötigen. Die OLEDs besitzen daher eine hohe Helligkeit bei starkem Kontrast, keine Blickwinkelabhängigkeit, hohe Schaltgeschwindigkeiten und eine hohe Effizienz. Nachteilig im Moment sind noch die fehlende Langzeitstabilität der Devices, die eingeschränkte Größe der Panels sowie die hohen Produktionskosten.

Die Entdeckung der Elektrolumineszenz 1936 geht auf Destriau zurück, der beim Anlegen einer starken elektrischen Wechselspannung an einen mit Kupfer aktivierten Zinksulfid-Phosphor ein Leuchten beobachten konnte.^[1] In den 1960er Jahren konnte an Anthracen-Kristallen erstmals die Elektrolumineszenz in organischen Materialien von Pope et al. und Helfrich et al. gezeigt werden.^[2,3] Der Durchbruch der OLED-Technologie erfolgte aber erst 1987 durch Tang und van Slyke mit der Vorstellung der ersten und noch sehr einfachen organischen Leuchtdiode.^[4] Die Zweischicht OLED bestand aus zwei dünnen, aufgedampften Schichten aus einem aromatischen Amin und Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq_3), das hier als grüner Emitter und Elektronenleiter fungierte. Das erste kommerziell vertriebene Gerät war ein Autoradio mit monochromen OLED-Display der Firma Pioneer im Jahr 1998.^[5] Mit der Verwendung von Phosphoreszenzemittern durch Forrest und Thompson im Jahr 1998 konnte die Effizienz von OLEDs deutlich gesteigert werden^[6] und dadurch die Anwendungen von OLEDs im kommerziellen Bereich deutlich attraktiver gestaltet werden. Hierbei wird durch den Einsatz von Phosphoreszenzemittern anstelle von

Fluoreszenzemittern die maximal theoretisch erreichbare interne Quantenausbeute von 25% auf 100% gesteigert.^[7] Kommerzielle Verwendung findet die OLED-Technologie heutzutage hauptsächlich in kleinen Displays wie Smartphones, während für große Displays aufgrund der noch hohen Produktionskosten der Marktanteil noch sehr gering ist. Ein Beispiel für die OLED-Marktreife zeigt sich für das AMOLED-Display (Active Matrix OLED) der Firma Samsung im Smartphone Galaxy S4, das ein 5 Zoll Display mit einer Full-HD-Auflösung von 1920 x 1080 Pixel besitzt und eine Pixeldichte von 440 ppi (pixels per inch) erreicht.^[8] Der Marktanteil der OLED-Bildschirme für Smartphones liegt 2013 schon bei 37% und belegt damit die Spitzenposition bei den Displaytechnologien.^[9] Zudem arbeiten LG und Samsung an der Massenproduktion von flexiblen Displays für Smartphones.^[10]

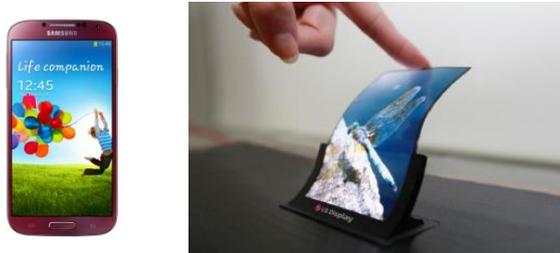


Abbildung 1.1: links: Samsung Galaxy S4,^[11] rechts: flexibles OLED-Display von LG^[10]

Ein weiteres Anwendungsfeld für OLEDs ist der Beleuchtungssektor. Das bekannteste Leuchtmittel, die Glühlampe, ist zwar preiswert und einfach, jedoch sehr ineffizient. Es werden nur etwa 5% der aufgenommenen Energie in Licht umgewandelt, der Rest geht als Wärme verloren.^[12] Nach einer EU-Verordnung ist deshalb der Vertrieb von herkömmlichen 100 Watt Glühlampen seit 2009 verboten, da sie nicht mindestens der Energieklasse C entsprechen.^[13] In den USA wurden 2009 ca. 22% der erzeugten Elektrizität für Beleuchtungszwecke verwendet.^[14] Hierin sieht man das enorme Energiesparpotential, wenn man Lichtquellen mit einer deutlich verbesserten Effizienz nutzt. Eine Alternative zu den Glühlampen stellen anorganischen LEDs (*light emitting diodes*) dar. Diese erzeugen wie OLEDs durch strahlende Rekombination von Löchern und Elektronen Licht durch Elektrolumineszenz. Die erste LED wurde 1962 von Holonyak vorgestellt.^[15] Mit der Marktreife der ersten blauen LED 1992^[16] wurde der Schritt zu weißen LEDs möglich gemacht. Heutzutage werden LEDs als energiesparende Hintergrundbeleuchtung für LCD-Bildschirme, in der Automobilindustrie sowie für

verschiedenste Beleuchtungszwecke verwendet. Da sie allerdings Punktstrahler darstellen sind sie nur bedingt für die Allgemeinbeleuchtung verwendbar.

OLEDs hingegen werden als dünne Filme auf ein Substrat aufgebracht, wodurch sie flächig abstrahlen. Als Substrate können neben Glas auch transparente Plastikfolien benutzt werden, womit auch flexible Devices ermöglicht werden. Durch die Ausstrahlung von diffusen, homogenen und großflächigen Licht erlauben sie eine vollkommen neue Design- und Anwendungsmöglichkeit für Lampen. Die beiden großen Lampenhersteller Osram und Philips haben in den letzten Jahren neue Designstudien vorgestellt und inzwischen schon einige weiße OLED-Panels und Module auf den Markt gebracht. Zudem wurde 2011 in Regensburg die erste OLED-Pilotproduktionslinie der Firma Osram in Betrieb genommen.^[17]

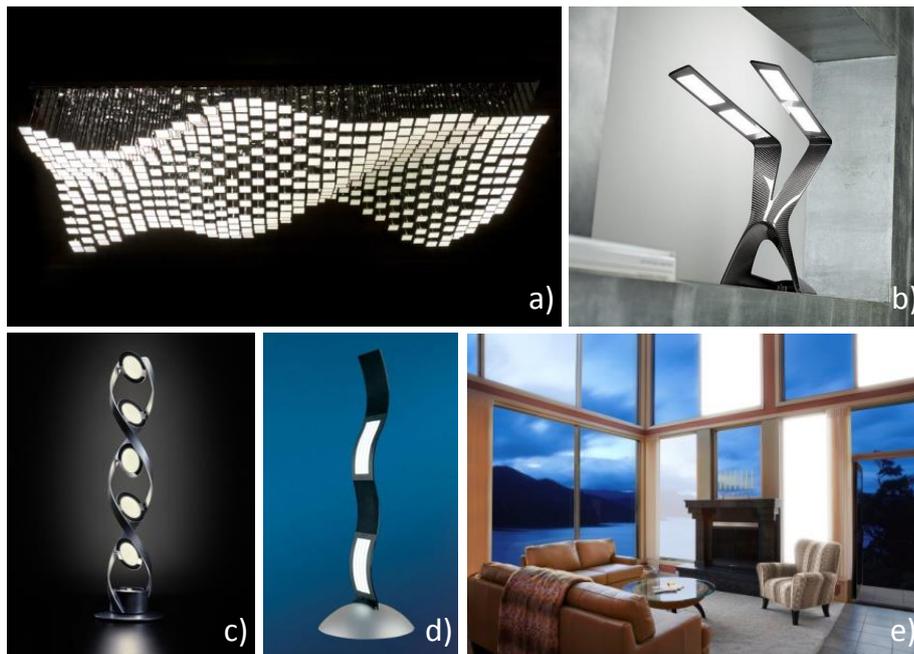


Abbildung 1.2: a) „Living Sculpture“: Lichtskulptur von Philips;^[18] b) Novaled-Leuchte „Liternity“;^[19] c) Osram-Leuchte „PirOLED“;^[20] d) Konica-Minolta-Lampe;^[21] e) Zukunftsvision von transparenten OLED-Fenstern.^[22]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lichtemission in organischen Halbleitern

Kennzeichen der organischen Halbleiter ist ein konjugiertes π -Elektronensystem. Das π -Elektronensystem bildet sich durch überlappende p_z -Orbitale von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen aus. Verglichen mit den σ -Bindungen sind die π -Bindungen deutlich schwächer, weshalb die π - π^* -Übergänge die geringsten Energien für die elektrische Anregung benötigen. Aufgrund des geringen Abstandes (1,5 eV – 3 eV) des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), bezeichnet als energetische Bandlücke, kann in organischen Halbleitern die Absorption von Licht im sichtbaren Bereich zu einer Anregung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO führen. Die Größe der Bandlücke ist dabei abhängig von der Ausdehnung des konjugierten π -Systems und kann durch den Aufbau der Moleküle modifiziert werden.^[23]

Lumineszenz ist definiert als Emission von elektromagnetischer Strahlung nach vorheriger Anregung eines Moleküls. Je nach Anregungsart wird zwischen den verschiedenen Formen der Lumineszenz unterschieden, z.B. Chemolumineszenz, Biolumineszenz, Photolumineszenz oder Elektrolumineszenz. Bei der Absorption werden durch die aufgenommene Energie energetisch höher liegende, angeregte Zustände besetzt und anschließend bei der Rückkehr in den Grundzustand die freiwerdende Energie strahlend abgegeben.

Die grundlegenden energetischen Prozesse in einem organischen Halbleiter werden in Abbildung 2.1 gezeigt und im Folgenden näher beschrieben.

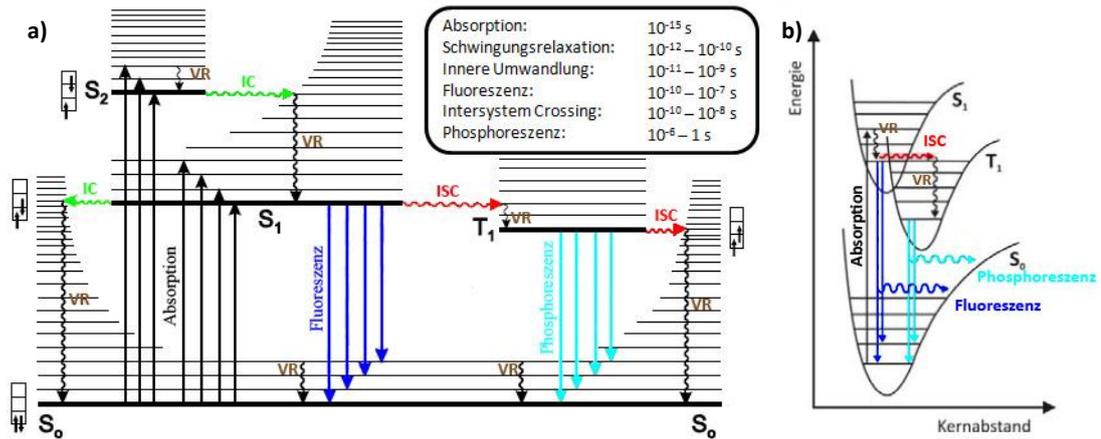


Abbildung 2.1: a) Perrin-Jablonski-Diagramm und charakteristische Übergangszeiten der einzelnen Elektronenübergänge^[24] b) Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Singulett- und Tripletzustandes mit vertikalen Übergängen (Franck-Condon-Prinzip).^[25] gezeigte Übergänge: Absorption (S_0 - S_1), Schwingungsrelaxation (VR), innere Umwandlung (IC), Fluoreszenz (S_1 - S_0), Intersystem Crossing (ISC), Phosphoreszenz (T_1 - S_0).

Zu sehen sind das Perrin-Jablonski-Diagramm und die Potentialkurven des Singulett-Grundzustandes S_0 , des ersten angeregten Singulettzustandes S_1 und des ersten angeregten Tripletzustandes T_1 sowie die verschiedenen Schwingungs- und Rotationsunterzustände, die innerhalb der elektronischen Zustände liegen. Die Gleichgewichtspositionen der Kerne unterscheiden sich im Grundzustand und in den angeregten Zuständen, weshalb die Minima der Potentialkurven verschoben sind. Wird ein Photon mit einer Energie größer als die Bandlücke absorbiert, so wird ein Elektron aus dem elektronischen Grundzustand $S_{0,0}$ in die verschiedenen Schwingungsniveaus des ersten angeregten Singulettzustandes $S_{1,n}$ angeregt. Durch Absorption energiereicherer Photonen können auch höhere elektronische Anregungszustände S_n besetzt werden. Da die Kerne der Atome eine wesentlich höhere Masse als die Elektronen besitzen, hat der elektronische Übergang (Geschwindigkeit: 10^{-15} s) keine Auswirkung auf die Kernabstände und -positionen (Kernschwingung: 10^{-13} s).^[26] Daher erfolgt der Übergang der Elektronen immer vertikal in höher schwingungsangeregte Zustände $S_{1,n}$ (Franck-Condon-Prinzip). Die Wahrscheinlichkeit für jeden Übergang ist durch den Franck-Condon Faktor gegeben und resultiert in der Feinaufspaltung des Absorptionsspektrums.

Die angeregten Elektronen im $S_{1,n}$ Zustand gelangen anschließend über eine Schwingungsrelaxation (*vibrational relaxation*, VR) in den Schwingungsgrundzustand $S_{1,0}$. Nun kann das Elektron entweder über eine innere Umwandlung (*internal*

conversion, IC) und darauf folgender Schwingungsrelaxation strahlungslos von S_1 nach S_0 desaktiviert werden oder durch einen strahlenden Übergang, der Fluoreszenz genannt wird, in den elektronischen Grundzustand $S_{0,n}$ gelangen. Der strahlende Zerfall erfolgt üblicherweise aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustandes $S_{1,0}$ in den Grundzustand $S_{0,n}$ nach dem Franck-Condon-Prinzip (Kasha-Regel). Daraus resultiert, dass die Energie des emittierten Photons kleiner ist als die Energie des absorbierten Photons und daher das Fluoreszenzspektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum rotverschoben ist (Stokes-Verschiebung).

In den meisten organischen Molekülen ist bei Raumtemperatur der strahlende Zerfall auf Fluoreszenz beschränkt, da die optischen Übergänge unter Spinbewahrung auftreten. Für die Besetzung des Triplettzustandes ist eine Spinumkehr durch Intersystem Crossing (ISC) aus dem angeregten Singulettzustand nötig. Durch Verwendung von schweren Atomen wie Platin oder Iridium in Organo-Metall-Komplexen wird eine starke Spin-Bahn-Kopplung erreicht und damit die eigentlich spinverbotenen Übergänge S_1-T_1 und T_1-S_0 ermöglicht. Erfolgt nun wie z.B. in den Übergangsmetallkomplexen der strahlende Zerfall aus dem Schwingungsgrundzustand des Triplett-niveaus T_1 unter Umkehr der Spinmultiplizität, so spricht man von Phosphoreszenz. Die Phosphoreszenz verläuft langsamer als die Fluoreszenz, da der Übergang in den Grundzustand nur schwach erlaubt ist und die Triplettzustände somit länger besetzt sind. Das Intersystem Crossing (ISC) zwischen S_1 und T_1 ist schwingungsgekoppelt und wird effektiver, wenn eine geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E(S_1-T_1)$ vorliegt.^[27] Diese Energiedifferenz resultiert aus der Wechselwirkung des verbliebenen Elektrons im HOMO und dem Elektron im LUMO. Ein geringerer Überlapp der Wellenfunktion des HOMOs und des LUMOs führt dabei zu einem geringeren Abstand $\Delta E(S_1-T_1)$. Dies kann erreicht werden, wenn die Übergänge zwischen Orbitalen mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung wie bei $n-\pi^*$ -Übergängen stattfinden oder Charge-Transfer-Charakter aufweisen. So können in Organometall-Komplexe durch den intramolekularen Charge-Transfer der Energieabstand $\Delta E(S_1-T_1)$ von ca. 1 eV für aromatische Verbindungen auf 0,2 - 0,3 eV herabgesenkt werden, wodurch eine effizientes Intersystem Crossing ermöglicht wird.^[28,29]

2.2 Aufbau und Funktionsweise von OLEDs

Im Allgemeinen gibt es zwei Methoden, um OLEDs herzustellen. Die organischen Schichten werden entweder aus der Gasphase oder aus der Lösung präpariert. Durch Aufdampfen im Hochvakuum (Sublimation) können allerdings nur niedermolekulare Verbindungen auf das Substrat abgeschieden werden. Die Verarbeitung aus Lösung hingegen ist auch mit hochmolekularen Polymeren möglich. Die Lösungsverarbeitungstechniken (z.B. Rakeln, Drucken, Spin-Coating) erfolgen sehr schnell und sind günstig, da keine aufwendigen Aufdampfungen benötigt werden. Jedoch ist es sehr anspruchsvoll Multischichtaufbauten aus Lösung zu realisieren,^[30] um nicht bereits aufgebrauchte Filme im nächsten Schritt wieder anzulösen. Aus diesem Grund sind nahezu alle heutigen hocheffizienten Multischicht-OLEDs durch Aufdampfen von niedermolekularen Verbindungen hergestellt.

Der einfachste Aufbau einer organischen Leuchtdiode besteht aus einer organischen, emissiven Schicht, die zwischen zwei Elektroden platziert ist. Der erste Aufbau dieser Art wurde von Holmes und Mitarbeitern 1990 veröffentlicht.^[31] Die OLED bestand aus einer 70 nm dicken Poly-(p-phenylen-vinyl) (PPV) Schicht die zwischen einer transparenten Indium-Zinnoxid-Anode (*indium tin oxide*, ITO) und einer Aluminium-Kathode eingebettet ist (Abbildung 2.2a). Obwohl mit diesem Aufbau nur eine geringe Leistung erreicht wird und kaum optimiert werden kann, kann sie exemplarisch zur Erläuterung der Funktionsweise von OLEDs herangezogen werden.

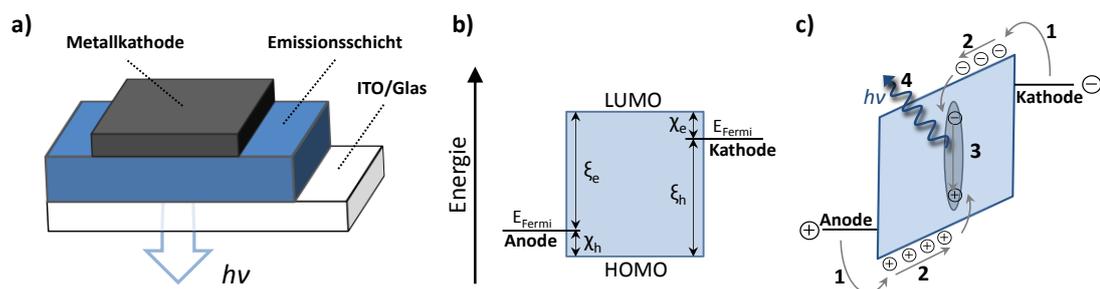


Abbildung 2.2: a) Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED mit transparenter Anode, Emissionsschicht und Metallkathode. b) Energiediagramm einer Einschicht-OLED ohne angelegte Betriebsspannung; χ_h : Injektionsbarriere für Löcher von der Anode in das HOMO der Emissionsschicht; χ_e : Injektionsbarriere für Elektronen von der Kathode in das LUMO der Emissionsschicht; ξ_h und ξ_e : Energiebarrieren für Löcher und Elektronen in Sperrichtung; c) Energiediagramm einer Einschicht-OLED bei angelegter Betriebsspannung; Funktionsweise der OLED ist in vier Schritten unterteilt: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger unter Bildung eines Exzitons (3) und Lichtemission (4).

In Abbildung 2.2b ist das Energiediagramm einer Einschicht-OLED gezeigt. Die Injektionsbarrieren in Durchlassrichtung (χ_h für Löcher und χ_e für Elektronen) geben die Potentialdifferenz zwischen dem Fermi-Niveau der jeweiligen Elektrode und dem höchsten unbesetzten Molekülorbital (HOMO) bzw. den niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des organischen Materials an. In Sperrrichtung sind die Energiebarrieren durch ξ_h und ξ_e angegeben.^[32] Durch Anlegen einer Spannung ändert sich das Energieschema, wie in Abbildung 2.2c zu sehen ist. Die Funktionsweise der Einschicht-OLED kann nun in vier grundlegende Schritte unterteilt werden, die gleichzeitig in der OLED stattfinden und zur Elektrolumineszenz führen: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger unter Bildung eines Exzitons (3) und Zerfall des angeregten Zustands unter Lichtemission (4).

2.2.1 Ladungsträgerinjektion

Beim Anlegen einer Spannung zwischen den zwei Elektroden werden Ladungsträger an den beiden Grenzflächen der Elektroden in den organischen Halbleiter injiziert. Dabei wird an der Anode ein Elektron aus dem HOMO-Niveau des organischen Materials entfernt, um ein Radikalkation (Löcher) zu bilden, während an der Kathode ein Radikalanion (Elektron) durch die Aufnahme eines Elektrons in das LUMO-Niveau entsteht. Wie in Abbildung 2.2b gezeigt ist, müssen bei der Injektion von Ladungsträgern Energiebarrieren überwunden werden. Diese berechnen sich nach $\chi_h = I - \phi_{\text{Anode}}$ für Löcher und $\chi_e = \phi_{\text{Kathode}} - A$ für Elektronen, wobei I und A für die Ionisationsenergie und die Elektronenaffinität, bzw. HOMO und LUMO des organischen Materials stehen und ϕ die Austrittsarbeit der jeweiligen Elektrode angibt.^[33] Der ideale Fall der Injektion ist ein ohmscher Kontakt zwischen der Elektrode und dem organischen Halbleiter gleichbedeutend mit einer sehr kleinen Energiebarriere, damit der OLED-Betrieb nicht länger injektionslimitiert (*injection limited current*, ILC), sondern transportlimitiert, bzw. raumladungsbegrenzt (*space-charge limited current*, SCLC) ist.^[34,35] Im Normalfall ist der Metall-Halbleiter-Kontakt nicht ohmsch, sondern die Ladungsträger müssen bei der Injektion eine Energiebarriere überwinden. In der Literatur werden verschieden Injektionsmechanismen diskutiert, unter anderem die thermionische Emission nach Richardson-Schottky, bei der die Ladungsträger

thermische Energie zur Überwindung der Barriere ausnutzen,^[36] die Tunnelinjektion nach Fowler und Nordheim^[37] sowie die Injektion der Ladungsträger durch Hüpfprozesse aus dem Fermi-Niveau der Elektrode in die Ausläufer der Gaußschen Zustandsdichteverteilung (*density of states*, DOS) des organischen Halbleiters.^[33,38]

Als Anode werden Materialien mit einer hohen Austrittsarbeit verwendet. Das am häufigsten genutzte Anodenmaterial in OLEDs ist ein auf ein Glassubstrat gesputtertes Indium-Zinn-Oxid (*indium-tin-oxide*, ITO), ein Mischoxid, das aus 90% Indium(III)-oxid (In_2O_3) und 10% Zinn(IV)-oxid (SnO_2) zusammengesetzt ist. Es besitzt einen niedrigen Widerstand und eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektrum (> 80%), um das in der Leuchtdiode generierte Licht über die Anode auszukoppeln.^[39,40] Das Fermi-Niveau von ITO liegt zwischen 4,4 - 4,5 eV.^[41] Durch den Herstellungsprozess (z.B. Elektronenstrahlprozess, Sputtern, thermisches Verdampfen) und die Oberflächenbehandlung (z.B. Säure- und Basenbehandlung, diverse Reinigungsprozesse) kann es zu einer Änderung der Austrittsarbeit in der Größenordnung von bis zu 1 eV kommen.^[42-44] Die Barriere für die Lochinjektion vom ITO in das HOMO der organischen Schicht kann durch das Einbringen einer dünnen Schicht von Lochinjektionsmaterialien, deren HOMO-Niveau dazwischen liegt, weiter erniedrigt werden. Häufig werden als Lochinjektionsmaterialien Kupferphthalocyanin (CuPc, HOMO: 5,0 eV)^[45] oder Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS, HOMO: 5,2 eV)^[46] verwendet. Zudem glättet eine PEDOT:PSS Schicht die rauhe ITO-Oberfläche, wodurch Kurzschlüsse und damit die Ausbildung von dunklen Spots vermieden werden können.^[47]

Die Auswahl für Kathodenmaterialien ist wesentlich größer als die für die Anode. Es werden Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit benötigt, wie z.B. die Erdalkalimetalle Barium ($\phi \approx 2,7$ eV), Calcium ($\phi \approx 2,9$ eV) und Magnesium ($\phi \approx 3,7$ eV).^[48] Jedoch sind die Materialien aufgrund ihrer niedrigen Austrittsarbeit sehr reaktiv und reagieren mit Wasser und Sauerstoff. Deshalb werden stabilere Metalle mit einer höheren Austrittsarbeit wie Aluminium ($\phi \approx 4,3$ eV)^[48] als Kathode verwendet. Um die Energiebarriere zum organischen Halbleiter zu senken, wird Aluminium mit einer dünnen Schicht aus Lithiumfluorid (LiF) oder einem Lithium-Komplex (z.B. 8-Hydroxyquinolinatolithium Liq) versehen.^[49,50] Anstelle von separaten Injektionsschichten

werden in neuen, effizienten OLEDs p-i-n-Architekturen genutzt, bei denen starke Elektronenakzeptoren in die Lochtransportschicht (p-dotiert) und starke Elektronendonatoren in die Elektronentransportschicht (n-dotiert) dotiert werden, um ohmsche Kontakte zwischen den Elektroden und den organischen Schichten herzustellen.^[51]

2.2.2 Ladungsträgertransport

Sobald die Ladungsträger in die organischen Schichten injiziert sind, wandern die Elektronen und Löcher angetrieben durch das angelegte elektrische Feld auf die jeweilige Gegenelektrode zu. Der Ladungstransport kann als Abfolge von Redoxreaktionen zwischen benachbarten Molekülen verstanden werden (siehe Abbildung 2.3): Ein Loch wird transportiert, wenn ein Radikalkation ein Elektron aus dem HOMO des benachbarten neutralen Moleküls erhält. Für den Transport von Elektronen wird aus dem LUMO des Radikalanions ein Elektron auf das LUMO des benachbarten neutralen Moleküls übertragen.

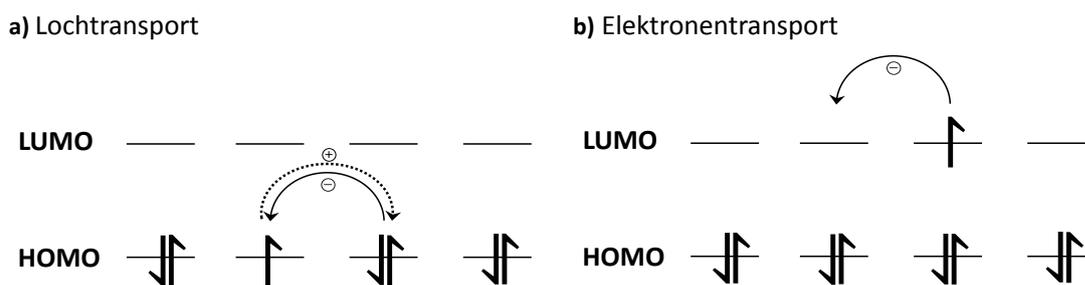


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Ladungsträgertransports durch Hüpfprozesse: **a)** Lochtransport **b)** Elektronentransport.

Der Transport selbst kann als Hüpfprozess (*hopping*) zwischen Molekülen nach dem Bässler-Modell beschrieben werden.^[52,53] Da eine dünne Schicht aus Molekülen mit leicht unterschiedlichen Energieniveaus besteht, ergibt sich eine gaußverteilte Anordnung der Zustandsdichten der Energieniveaus (Abbildung 2.4). Die Ladungsträger können dann in Abhängigkeit von der Energiedifferenz und des räumlichen Abstands der Zustände, sowie der Temperatur und der Feldstärke von einem Zustand in den nächsten hüpfen bzw. tunneln.

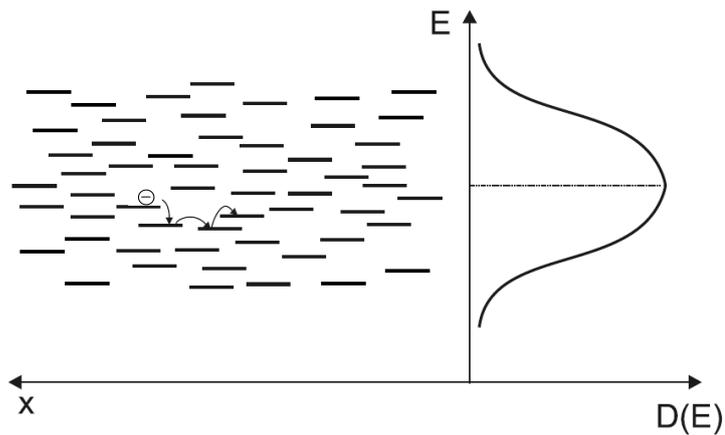


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Hüpftransports in organischen Halbleitern. Die energetischen Zustände sind gaußverteilt.^[54]

Die Geschwindigkeit des Transports wird durch die Ladungsträgermobilität im organischen Material begrenzt. Üblicherweise ist die Beweglichkeit der Löcher im Vergleich zu den Elektronen in organischen Halbleitern um einen Faktor 10-100 höher.^[55] Zudem wird die Mobilität durch das Auftreten von Fallenzuständen beeinflusst. Diese Fallen sind energetisch bevorzugte Zustände, in denen die Ladungsträger gefangen werden. Sie können nun nicht mehr am Ladungsträgertransport teilnehmen und senken dadurch die Beweglichkeit. Solche Fallenzustände können durch Verunreinigungen und Defektstrukturen im organischen Material entstehen.^[56] Dies erklärt auch die höhere Mobilität der Ladungsträger in hochgeordneten Kristallen im Vergleich zu amorphen Festkörpern.

2.2.3 Ladungsträgerrekombination, Bildung und Diffusion von Exzitonen

Nachdem die Löcher und Elektronen gemäß dem angelegten elektrischen Feld in die entgegengesetzten Richtungen durch die organischen Schichten wandern, treffen sie idealerweise in der Emissionsschicht aufeinander. Dort bilden die Elektronen und Löcher über eine Langevin-Rekombination angeregte Zustände, sog. Frenkel-Exzitonen (Elektronen-Loch-Paare) mit Bindungsenergien von 0,5 – 1,0 eV.^[23] Die Rekombination wird als bimolekulare Reaktion angesehen und wird durch die Coulomb-Anziehung verursacht. Aufgrund der Spinstatistik in der Quantenmechanik werden bei der Kombination der Spins von Loch und Elektron vier mögliche Spinkonfigurationen des Exzitons gebildet: Es entstehen *drei* Triplettexzitonen und *ein* Singulettexziton (Abbildung 2.5).

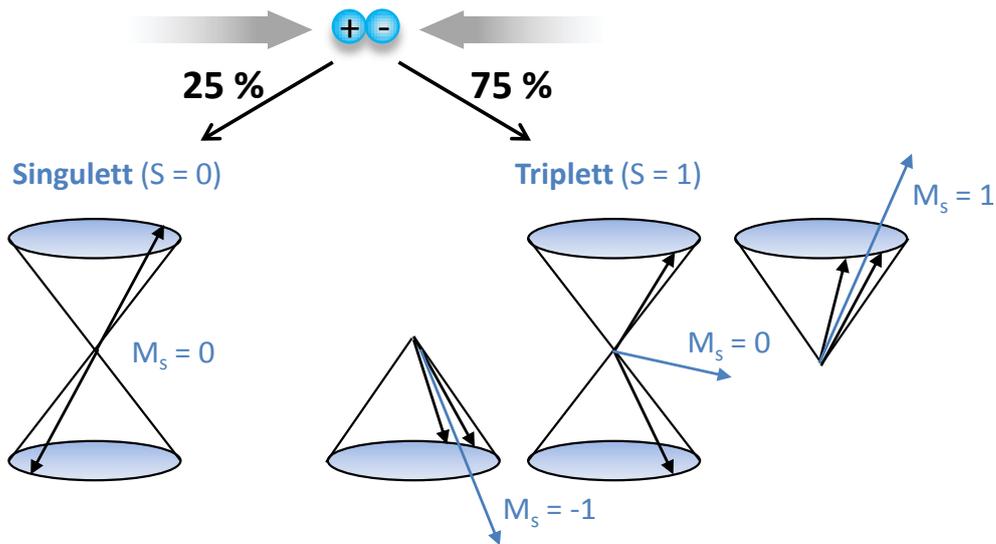


Abbildung 2.5: Rekombination von Ladungsträgern unter Bildung von 25% Singulett- und 75% Triplettexzitonen. Sie unterscheiden sich in ihrem Gesamtspin S und ihrer magnetischen Quantenzahl M_s .

Die beiden Elektronenspins präzedieren in z-Richtung. Für ein Singulettexziton liegt die Orientierung der beiden Elektronenspins antiparallel vor und sie sind um 180° phasenverschoben, wohingegen für die Triplettexzitonen die Spins phasengleich sind. Die einzelnen Spindrehimpulse kompensieren sich im Falle des Singulettexzitons und ergeben einen Gesamtspin (S) von null. Liegt eine parallele Spinkonfiguration vor, so addieren sich die Einzelspins zu einem Gesamtspin von $S = 1$, was einem Triplett entspricht. Aufgrund der Spinmultiplizität ergeben sich bei $S = 1$ drei magnetische Quantenzahlen ($M_s = -1, 0, +1$), wodurch in der Gesamtbilanz bei der Rekombination 75% Triplettexzitonen und 25% Singulettexzitonen entstehen. Die gebildeten Exzitonen können nun strahlend zerfallen oder während ihrer Lebensdauer im organischen Material diffundieren. Triplettexzitonen besitzen eine höhere Lebensdauer (im Bereich von μs bis s) als Singulettexzitonen (im Bereich von ns), da der strahlende Zerfall des ersten angeregten Triplettzustandes in den Grundzustand spinverboten ist. Daraus ergibt sich auch eine größere Diffusionslänge für Triplettexzitonen (einige 10 nm) im Vergleich zu Singulettexzitonen ($< 10\text{ nm}$).^[57] Der Energieübertrag, den die Diffusion unterliegt, kann auf zwei nicht-strahlende Mechanismen, den sog. Förster- und den Dextertransfer, unterteilt werden (Abbildung 2.6). Der Förster-Mechanismus beruht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem angeregten Donor- und dem nicht-angeregten Akzeptormolekül und geschieht, wenn ein spektraler Überlapp zwischen

dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrums des Akzeptors vorhanden ist. Daher wird diese Art als Resonanzenergietransfer (*Förster resonance energy transfer*, FRET) bezeichnet. Der Energieübertrag findet nur bei spinerlaubten Übergängen (Singulett-Singulett) statt und kann über größere Distanzen (bis ca. 8 nm) erfolgen.^[58,59] Der Dexter-Mechanismus hingegen ist kurzreichweitig (bis ca. 1 nm) und erfolgt durch den intermolekularen Elektronenaustausch zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül. Da die Elektronen durch Hüpfprozesse übertragen werden, muss eine Orbitalüberlappung zwischen beiden Molekülen vorliegen.^[60] Die Spinsymmetrie wird in diesem Fall eingehalten, weshalb Singulett- und Triplettexzitonen im Gegensatz zum Förster-Transfer übertragen werden können. Unter bestimmten Voraussetzungen sind auch Triplett-Singulett-Überträge möglich.^[61]

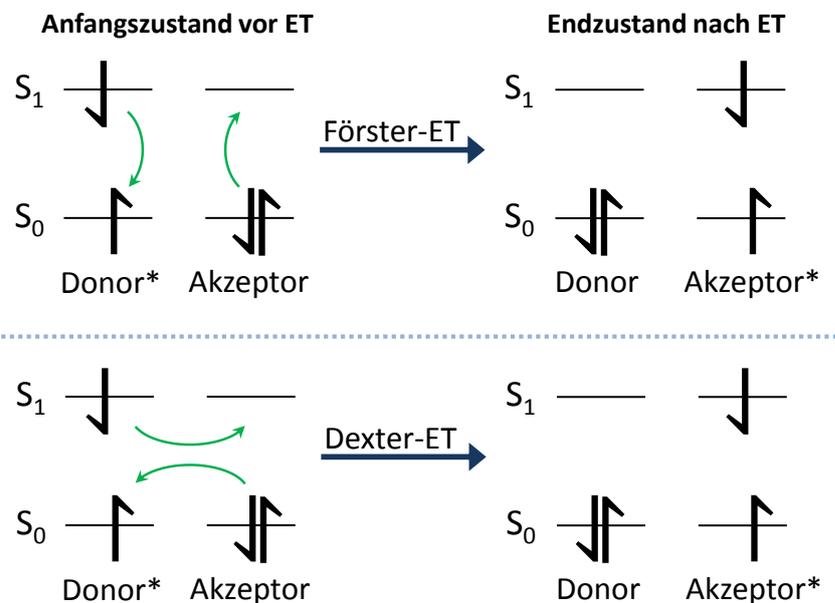


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Förster- und des Dexter-Energietransfers nach Xu.^[62]

2.2.4 Lichtemission

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, entstehen bei der elektrischen Anregung durch Rekombination von Löchern und Elektronen Triplett- und Singulett-Exzitonen im Verhältnis 3:1. In rein organischen Verbindungen können allerdings nur die Singulettexzitonen unter Lichtemission zerfallen, da der strahlende Zerfall der Triplettexzitonen spinverboten ist. In diesen Verbindungen zerfallen somit drei Viertel der gebildeten Exzitonen strahlungslos und tragen nicht zur Emission bei. Dennoch kann durch Einführung eines schweren Atoms (z.B. Iridium, Platin) eine starke Spin-

Bahn-Kopplung erzielt werden, wodurch ein effizientes Intersystem Crossing (ISC) ermöglicht wird und die Emission von Phosphoreszenz aus dem $T_{1,0}$ in den Grundzustand $S_{0,n}$ zu einem effizienten Relaxationsweg wird. Aus diesem Grund werden Übergangsmetallkomplexe, wie der blaue Phosphoreszenzemitter bis(4,6-Difluorophenyl)pyridinato- N,C^2' iridium(III) picolinat (FIrpic) als Emitter verwendet, um alle elektrogenerierten Singulett- und Triplettexzitonen zur Lichtemission auszunutzen. Als erste wendete die Arbeitsgruppe von Forrest und Thompson dieses Prinzip mit dem Einbau des roten Phosphoreszenzemitters Platin(II)-octaethylporphin (PtOEP) in einer OLED an.^[6] Diese Entdeckung war ein Durchbruch in der Entwicklung von hocheffizienten organischen Leuchtdioden, denn es werden anstatt 25% für Fluoreszenzemitter 100% der internen Quantenausbeute für die Lichtgeneration genutzt.

2.3 Multischicht-OLED

Bei dem beschriebenen Aufbau der Einschicht-OLED ist eine effiziente Rekombination aufgrund der meist unterschiedlichen Mobilität der Ladungsträger im organischen Halbleiter nicht möglich. Die Rekombinationszone ist wegen der gewöhnlich höheren Beweglichkeit der Löcher in Richtung Kathode verschoben, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Löschung des Exzitons an der Kathode steigt.^[63,64] Zudem können auch Ladungsträger ohne Rekombination durch die organische Schicht wandern. Beides führt zu einer geringeren Quantenausbeute.

Für hocheffiziente OLEDs sind eine ausgeglichene Injektion und ein ausbalancierter Transport von beiden Ladungsträgern wichtig. Deswegen ist es notwendig, eine moderne Multischicht-Architektur an Stelle der in Abbildung 2.2 gezeigten Einschicht-OLED zu verwenden. Moderne Multischicht-OLEDs besitzen zusätzliche Injektions-, Transport- und Blockierschichten für beide Ladungsträger. In Abbildung 2.7 ist ein schematischer Aufbau einer Multischicht-OLED gezeigt.

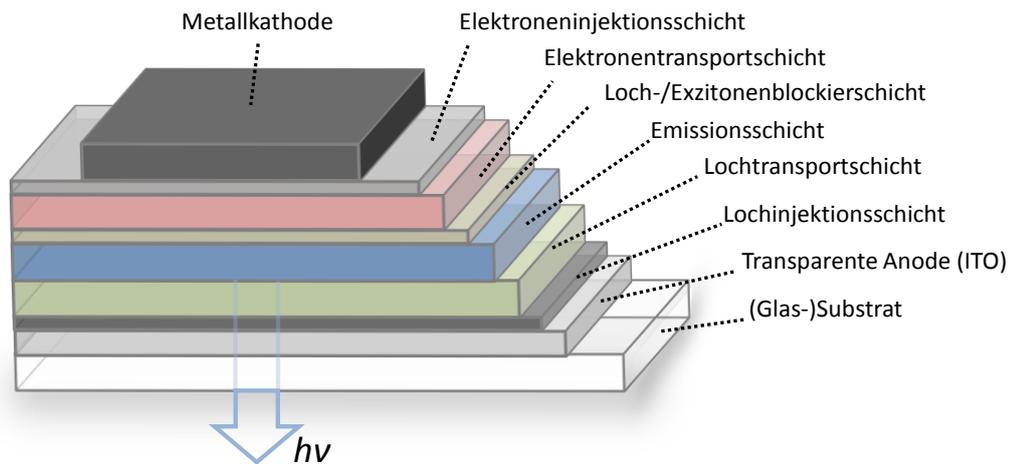


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer Multischicht-OLED.

Jede einzelne Schicht hat eine entscheidende Rolle in hocheffizienten OLEDs. Die Elektronentransportschicht (*electron transport layer*, ETL) und die Lochtransportschicht (*hole transport layer*, HTL) sollen hohe Mobilitäten besitzen, um die Ladungsträger- und Exzitonendichte in der Emissionsschicht (*emitting layer*, EML) zu erhöhen. Die Emissionsschicht besteht aus einem Emitter, der in eine Matrix eingebettet ist, um die Selbstlöschung (*self-quenching*) des angeregten Emitters zu vermeiden. Die Aufgaben der Matrix liegen im Ladungsträgertransport, der Rekombination der Ladungsträger und dem Energietransfer auf den Emitter. Durch das Einbringen einer zusätzlichen Lochblockierschicht (*hole blocking layer*, HBL) mit einem tief liegendem HOMO können die Löcher wegen der schwer zu überwindenden Energiebarriere am Durchwandern zur Kathode gehindert werden und dadurch die Löcher in der Emissionsschicht zur Rekombination eingegrenzt werden. Um eine niedrige Betriebsspannung zu erreichen, müssen die Energiebarrieren der einzelnen Schichten so aufeinander abgestimmt sein, dass die Barrieren für die Injektion und den Transport nicht zu groß sind. Daher ist die Auswahl der einzelnen Materialien für jeden Aufbau äußerst wichtig.

2.4 Kenngrößen von OLEDs

Wichtige Merkmale organischer Leuchtdioden sind ihre optischen und elektrischen Kenngrößen. Für viele Anwendungen sind Parameter wie Einsatzspannung und Emissionsspektrum wichtig. Ein entscheidender Punkt ist ebenso die Effizienz der Umwandlung der elektrischen Energie in Strahlung. Im Folgenden werden die Kenngrößen näher beschrieben.

2.4.1 Lichttechnische Größen

Im Gegensatz zu den radiometrischen Größen, bei denen nur die rein physikalischen Größen betrachtet werden, wird bei den photometrischen bzw. lichttechnischen Größen die Empfindlichkeit des menschlichen Auges zur Strahlungsbewertung mit herangezogen. Das Auge besitzt eine stark wellenlängenabhängige Sensitivität. Dies hat zur Folge, dass bei gleicher optischer Leistung in Watt zwei unterschiedliche Wellenlängen unterschiedlich hell empfunden werden. Aus diesem Grund wird mit Hilfe der sogenannten $V(\lambda)$ -Funktion die Sensitivität des Auges berücksichtigt. Die vier photometrischen Grundgrößen sind schematisch in Abbildung 2.8 gezeigt.

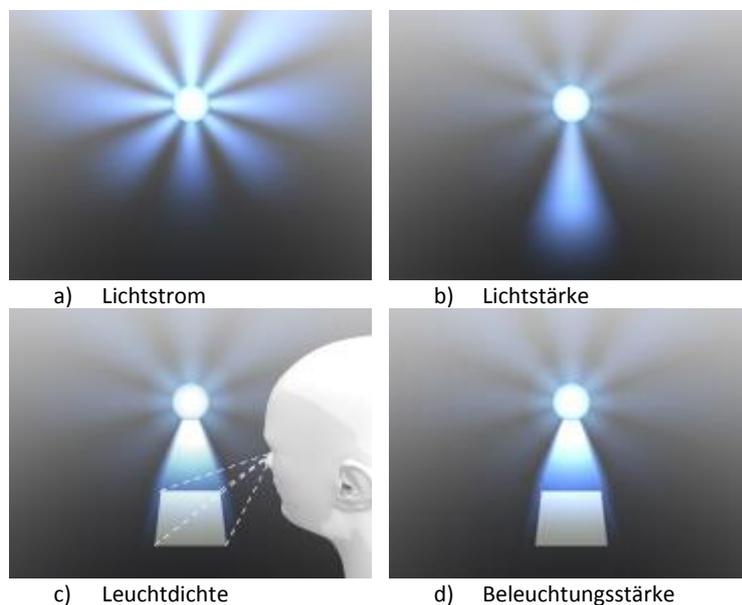


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der vier photometrischen Grundgrößen.^[65]

- Lichtstrom

Der Lichtstrom Φ (*luminous flux*) ist die Lichtmenge, die von einer Lichtquelle in alle Raumrichtungen abgegeben wird und wird in Lumen [lm] angegeben. Sie berechnet sich wie folgt:

$$\Phi = K_m \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} \phi_{e\lambda}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda \quad (2-1)$$

Dabei entspricht $\phi_{e\lambda}(\lambda)$ der spektralen Strahlungsleistung in W/nm, K_m dem photometrischen Strahlungsäquivalent von 683 lm/W und $V(\lambda)$ der wellenlängenabhängigen Sensitivität des menschlichen Auges.

Alle anderen photometrischen Größen wie Lichtstärke, Leuchtdichte und Beleuchtungsstärke lassen sich vom Lichtstrom ableiten.

- Lichtstärke

Die Lichtstärke I (*luminous intensity*) ist ein Teil des Lichtstroms, der in eine bestimmte Raumrichtung bzw. innerhalb eines Raumwinkels Ω emittiert wird:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (2-2)$$

Die Lichtstärke ist somit unabhängig von der Entfernung des Betrachters, ihre Einheit ist Candela [cd].

- Leuchtdichte

Die Leuchtdichte L (*luminance*) beschreibt die von einem Betrachter wahrgenommene Helligkeit einer beleuchteten oder selbstleuchtenden Fläche und gibt die in eine Raumrichtung ausgegebene Dichte der Strahlung einer Fläche an. Sie berechnet sich nach:

$$L = \frac{d^2\Phi}{d\Omega \cdot dA \cdot \cos(\varepsilon)} \quad (2-3)$$

Dabei entspricht dA das betrachtete Flächenelement und ε den Winkel zwischen dem Betrachter und der Flächennormalen. Ihre Einheit ist Candela pro m^2 [cd/m²].

- Beleuchtungsstärke

Die Beleuchtungsstärke E (*illuminance*) ist definiert als der Quotient aus Lichtstrom Φ und der bestrahlten Fläche A :

$$E = \frac{d\Phi}{dA} \quad (2-4)$$

Die Fläche selbst und die Art des Lichteinfalls spielt dabei keine Rolle. Die Einheit der Beleuchtungsstärke ist Lux [lx].

2.4.2 Effizienz

Zur Charakterisierung von OLEDs werden verschiedene Effizienzen angegeben. Die am häufigsten verwendeten Größen sind die externe Quanteneffizienz (*external quantum efficiency*, EQE), die Lichtausbeute (*power efficiency*) und die Stromeffizienz (*luminous efficiency*). Die externe Quanteneffizienz ist unabhängig von der Wellenlänge und wird in % angegeben. Der Zusammenhang zwischen den photometrischen Größen mit den

elektrischen Größen erfolgt durch die Lichtausbeute und die Stromeffizienz und berücksichtigt im Gegensatz zur EQE die spektrale Helle-Empfindlichkeit des menschlichen Auges. Im Folgenden werden die einzelnen Effizienzen näher beschrieben:

- Lichtausbeute

Die Lichtausbeute η_L ist definiert als der Quotient aus dem Lichtstrom und der aufgenommenen elektrischen Leistung P einer Lichtquelle und wird in Lumen pro Watt [lm/W] angegeben:

$$\eta_L = \frac{\Phi}{P} \quad (2-5)$$

- Stromeffizienz

Die Stromeffizienz η_P ist das Verhältnis von abgegebener Lichtstärke zu dem in der Lichtquelle fließenden Strom I_C und besitzt die Einheit Candela pro Ampere [cd/A]:

$$\eta_P = \frac{I}{I_C} \quad (2-6)$$

Bei Annahme eines Lambert-Strahlers, d.h. die Leuchtdichte ist unabhängig vom Betrachtungswinkel und somit in allen Richtungen gleich groß, gilt für den Zusammenhang von Lichtausbeute und Stromeffizienz:

$$\eta_L = \eta_P \cdot \frac{\pi}{\text{Spannung}} \quad (2-7)$$

- Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz η_{ext} gibt das Verhältnis der Anzahl der in Blickrichtung emittierten Photonen zu der Anzahl der injizierten Elektronen an. Sie ist abhängig von verschiedenen einzelnen Effizienzen, die in folgender Gleichung mit berücksichtigt werden:

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{opt} = \gamma \cdot \eta_{spin} \cdot \eta_{PL} \cdot \eta_{opt} \quad (2-8)$$

Hierbei gibt γ den Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor an, der idealerweise bei 1 liegt und das Verhältnis von injizierten Elektronen zu Löchern im Device beschreibt.

Die Exzitonenbildungseffizienz η_{spin} stellt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Exzitons dar, das gemäß den Regeln der Spinauswahl erlaubt ist strahlend zu zerfallen. Aufgrund der Spinstatistik (Singulett : Triplett 1 : 3) liegen die Werte für η_{spin} bei 0,25

für Fluoreszenzemitter und 1 für Phosphoreszenzemitter. Allerdings kann der Wert für die Fluoreszenzemitter durch Upconversion von Triplettexzitonen zu angeregte Singulettzustände mittels Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) oder thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) noch gesteigert werden. Theoretisch können somit Werte von 0,625 für TTA^[66] und 1 für TADF^[67] erreicht werden.

Die Lumineszenzeffizienz η_{PL} gibt das Verhältnis aus der Anzahl der emittierten Photonen zu der Anzahl der Exzitonen, die strahlend zerfallen können. Sie ist abhängig von den strahlenden und nicht-strahlenden Zerfallsraten der Materialien in der Rekombinationszone und kann in niedermolekularen Emittiermaterialien nahezu bei 100% liegen.^[54]

Fasst man die drei Effizienzen Lumineszenzeffizienz, Exzitonenbildungseffizienz und Ladungsträger-Gleichgewichtsfaktor zusammen, so erhält man die interne Quanteneffizienz η_{int} , die das Verhältnis aller im Bauteil emittierten Photonen zur Anzahl der injizierten Elektronen wiedergibt. Durch Multiplikation der internen Quanteneffizienz mit der Auskopplungseffizienz η_{Aus} erhält man die externe Quanteneffizienz.

Der Anteil des Lichts, der das Bauteil in Blickrichtung verlässt, wird durch die optische Auskopplungseffizienz η_{Aus} angegeben und ist vom Brechungsindex n_{org} der organischen Schichten abhängig. Mit der Näherung $\eta_{opt} \approx 1/2 n_{org}^2$ und einem Brechungsindex n_{org} von 1,7 - 1,9 für organische Materialien erhält man eine Auskopplungseffizienz von ca. 0,2 bei der Verwendung von Glassubstraten mit einem Brechungsindex n_{Glas} von 1,5. Somit gehen ca. 80% des erzeugten Lichtes durch optische Verlustkanäle verloren, wobei etwa 50% den sogenannten geführten Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen und ca. 30% den Substratmoden zugeordnet werden können.^[68] Bei einer angenommenen internen Quantenausbeute von 100% begrenzt sich somit der maximale Wert für die externe Quanteneffizienz auf 20% für Phosphoreszenzemitter und 5% für Fluoreszenzemitter.^[7]

Leo und Mitarbeiter konnten zeigen, dass durch die Verwendung von hochbrechenden Glassubstraten ($n_{Glas} = 1,78$) und periodischen Auskopplungsstrukturen wie Halbkugeln und Pyramiden die Auskopplungseffizienz um einen Faktor 2,4 vergrößert werden kann.^[69]

2.4.3 Einsatzspannung und Arbeitspunkt

Als Einsatzspannung wird die Spannung bezeichnet, in der in der OLED der Stromfluss einsetzt und die Lichtemission beginnt, d.h. die Leuchtdichte von 1 cd/m^2 übersteigt. Im Idealfall ist die Einsatzspannung die Potentialdifferenz zwischen dem HOMO der Lochtransportschicht und dem LUMO der Elektronentransportschicht, wenn keine zusätzlichen Widerstände vorhanden sind. Der theoretisch kleinste Wert für die Einsatzspannung liegt somit im Bereich der Bandlücke des Emitters.

Der Arbeitspunkt wird nach den beiden Kriterien Leuchtdichte und Lebensdauer ausgewählt. Es soll eine möglichst große, aber dennoch effiziente Leuchtdichte erreicht werden und gleichzeitig eine lange Lebensdauer der Diode gewährleistet werden. Jedoch verringern spannungsabhängige Degradationsprozesse die Lebensdauern für OLEDs, so dass ein Kompromiss zwischen angestrebter Lebensdauer und Leuchtdichte geschlossen wird.

2.4.4 Lebensdauer

Während des Betriebes fällt die Helligkeit (Luminanz) einer OLED bei konstanter Stromdichte mit der Zeit ab. Mögliche Erklärungen können hierfür chemische Reaktionen im Device, eine Änderung der Morphologie der organischen Schichten oder eine Verschlechterung des Kontaktes zwischen Organik und der Metall-Kathode sein. Definiert ist die Lebensdauer als die Zeitspanne, in der die Helligkeit bei konstanter Stromdichte auf die Hälfte des Ausgangswertes abfällt ($t_{1/2}$) und ist ein Maß für die Stabilität einer OLED während des Betriebes. Für die kommerzielle Nutzung wird häufig auch die Lebensdauer t_{90} angegeben, bei dem die Helligkeit auf 90% des Ursprungswertes zurückgegangen ist. Als Ausgangswert wird typischerweise eine Helligkeit von 1000 cd/m^2 verwendet.

2.5 Weißlicht-OLEDs

2.5.1 Architektur von Weißlicht-OLEDs

Zu Beleuchtungszwecken werden Lichtquellen benötigt, die weißes Licht emittieren. Für Weißlicht-OLEDs (*white organic light-emitting diode*, WOLED) wird weißes Licht durch die Kombination von mehreren Emittern erzeugt. Am häufigsten werden die drei Farben rot, grün und blau kombiniert, seltener ist die Kombination aus zwei Farben wie blau und orange, da die möglichen Weißtöne und der Farbwiedergabeindex eingeschränkt sind. Des Weiteren kann weißes Licht durch Down-conversion erreicht werden. Hierfür wird eine blaue OLED mit einem Leuchtstoff beschichtet, der bei einer höheren Wellenlänge emittiert. Ein Teil der in der OLED elektronisch erzeugten Photonen regen die Leuchtstoffschicht optisch an und ergänzen dadurch das Gesamtspektrum um einen längerwelligen Anteil, um weißes Licht zu generieren.^[70,71] Eine seltene Möglichkeit weißes Licht aus einem Einkomponenten-Komplex zu erhalten, wird von Law et al. beschrieben. Diese nutzen die zweifache Emission von blau-grün aus dem Liganden und rot von Europium in einem Europium-Komplex aus, um eine weiße Emission zu erlangen.^[72]

Die unterschiedlichen Architekturen für WOLEDs aus der Kombination der drei Farben rot, grün und blau sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Die verschiedenen Farbsysteme können entweder horizontal als einzelne Farbpixel oder vertikal angeordnet sein. Der Vorteil des horizontalen Aufbaus liegt darin, dass jede Farbe einzeln angesteuert und somit die Farbe des Gesamtdevices einfacher justiert werden kann. Jedoch ist die Fabrikation wesentlich aufwendiger als beim vertikalen Aufbau. In einer vertikalen OLED werden die drei Primärfarben entweder in einem geschichteten oder in einem gestapelten Aufbau, mit einzelnen Stacks für jede Farbe generiert. Bei dem gestapelten Aufbau erfolgt die Trennung der einzelnen Stacks durch die Einführung von transparenten Elektroden zwischen den Schichten, was einer Reihenschaltung von einzelnen monochromaten Devices entspricht. Der geschichtete Aufbau ist weniger komplex, allerdings können Farbveränderungen aufgrund der unterschiedlichen Alterung der einzelnen Farben im Gegensatz zum gestapelten und horizontalen Aufbau nicht kompensiert werden. Besonders das blaue Emissionssystem tendiert zur

schnelleren Degradation im Vergleich zu den anderen Komponenten.^[73] Die Herausforderung des geschichteten Aufbaus liegt darin, die Emissionen der einzelnen Schichten so auszubalancieren, dass von jeder Farbe der richtige Anteil für die weiße Emission beigetragen wird.

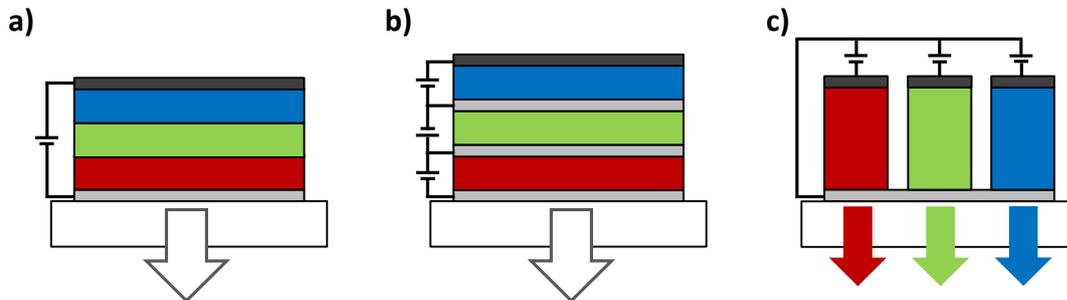


Abbildung 2.9: Architekturen von Weißlicht-OLEDs (WOLEDs) aus den drei Primärfarben rot, grün und blau: **a)** Vertikal geschichtet; **b)** Vertikal gestapelt; **c)** Horizontale Anordnung der Subpixel. (Bedeutung der Schichtfarben: weiß: Substrat; grau: transparente Elektrode; rot, grün, blau: Emissionsschichten; schwarz: reflektierende Elektrode)

Ein Beispiel für eine sehr effiziente WOLED mit geschichtetem Aufbau wurde 2009 von Leo und Mitarbeitern vorgestellt (Abbildung 2.10). In diesem hochkomplexen Aufbau erhält man weißes Licht aus der Kombination von drei Phosphoreszenzemittern: $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ für rot, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ für grün und Flrpic für blau. Die Emitter sind in TCTA bzw. TPBI als Matrixmaterialien eingebettet. Die blaue Teilschicht liegt in der Mitte der Emissionsschicht und ist von der roten und grünen Teilschicht umgeben. An der Grenzfläche zwischen TCTA und TPBI liegt die Rekombinationszone, in der die Exzitonen gebildet werden. Förster-Energietransfer wird durch eine je 2 nm dicke Trennschicht aus reinen Matrixmaterial TCTA bzw. TPBI zwischen den Emitter-Matrix-Schichten unterbunden. Zusätzlich wird aufgrund der hohen Triplettenergie von TCTA die Diffusion von Exzitonen aus der blauen Emissionsschicht in die rote Region verhindert. Im Gegensatz dazu können nicht genutzte Exzitonen aus der blauen Region in der grünen Emissionsschicht durch Diffusion genutzt werden. Mit diesem Schichtaufbau und einer verbesserten Lichtauskopplung durch Verwendung von hochbrechenden Glassubstraten konnte eine Leistungseffizienz von 90 lm/W erzielt werden, was einer Effizienz von Leuchtstoffröhren entspricht.^[69]

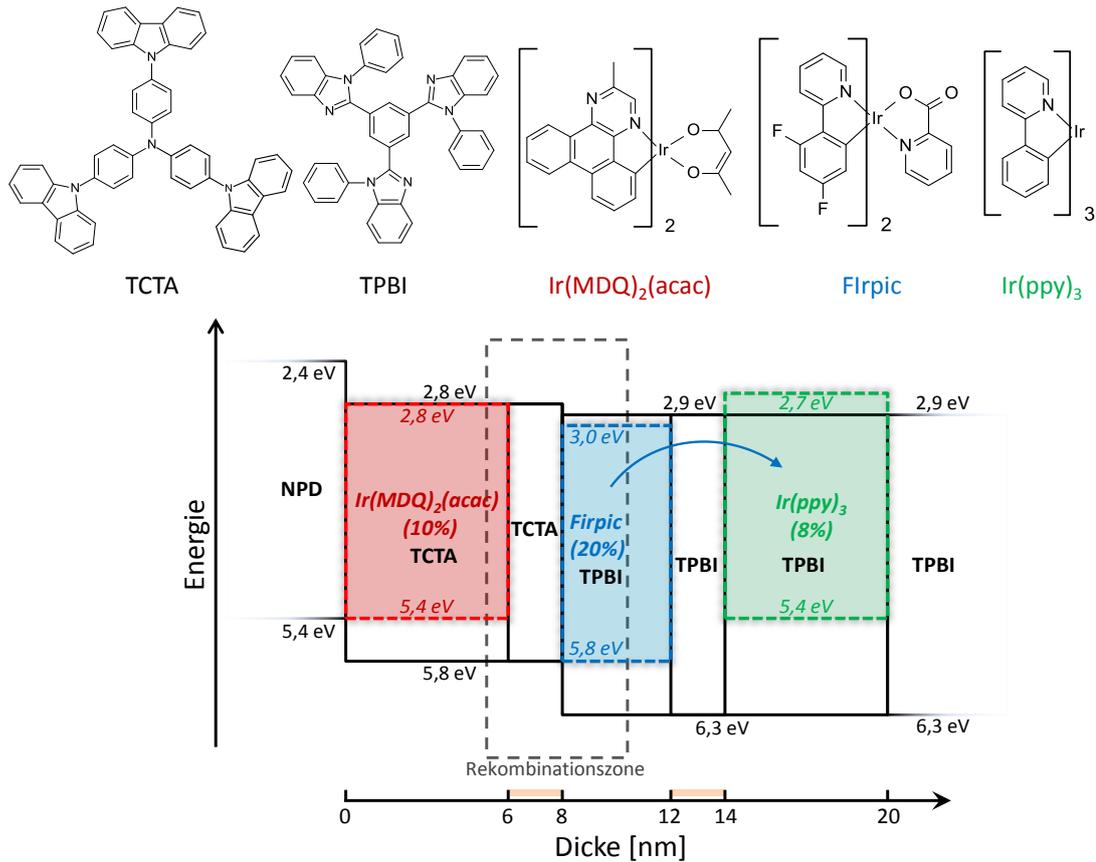


Abbildung 2.10: Energiediagramm der Multiemissionsschicht einer komplexen Weißlicht-OLED von K. Leo.^[69]

2.5.2 Charakterisierung von Weißlichtquellen

Das emittierte Licht von OLEDs kann durch verschiedene Kenngrößen charakterisiert werden. Der Farbwert einer jeden Farbe kann nach der von der Internationalen Beleuchtungskommission CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) 1931 festgelegten Normvalenzsystems mit Rücksicht auf die Wahrnehmung des menschlichen Auges einem x - und y -Wert zugeordnet werden (Abbildung 2.11). Auf der parabelförmigen Begrenzung (Spektralfarbenzug) liegen alle reinen monochromatischen Spektralfarben mit 100% Sättigung. Um weißes Licht zu erhalten, wird am häufigsten die additive Mischung der drei Farben rot, grün und blau (RGB) verwendet. Die drei Grundfarben spannen im CIE-Diagramm ein Dreieck auf, innerhalb dessen jede Farbe im Display dargestellt werden kann (Gamut) und den Weißpunkt ($x = 0,33$; $y = 0,33$) notwendigerweise enthalten sollte. Des Weiteren ist die Emissionsfarbe der temperaturabhängigen Strahlung eines schwarzen Körpers, die sog. Planckkurve, zu sehen, die eine Korrelation zwischen der Farbe und einer bestimmten Farbtemperatur

herstellt. Für Beleuchtungszwecke sollte die Emissionsfarbe des weißen Lichts möglichst nahe an der Strahlung des schwarzen Körpers bei Farbtemperaturen zwischen 3000 und 10000 K liegen. Bei Temperaturen unter 5000 K wird das weiße Licht dabei als warm empfunden und über 5000 K als Kaltweiß.^[74] Eine weitere Größe für die Beschreibung weißen Lichts ist der Farbwiedergabeindex CRI (*color rendering index*). Dieses Maß beschreibt die Farbänderung eines beleuchteten Objektes durch die Lichtquelle im Vergleich zu einem schwarzen Strahler als Referenzquelle bei der gleichen Farbtemperatur und nimmt Werte zwischen 0 und 100 an. Hohe Werte werden erreicht, wenn die Lichtquelle ein kontinuierliches Wellenlängenspektrum aufweist und damit die Farben der beleuchteten Objekte möglichst farbgetreu wiedergeben kann. Um die herkömmlichen Glühbirnen (CRI 100) für die Beleuchtung in Innenräumen zu ersetzen, müssen CRI-Werte von mindestens 80 erzielt werden. Mit weißen OLEDs konnten bereits CRI-Werte von bis zu 97 erreicht werden.^[75]

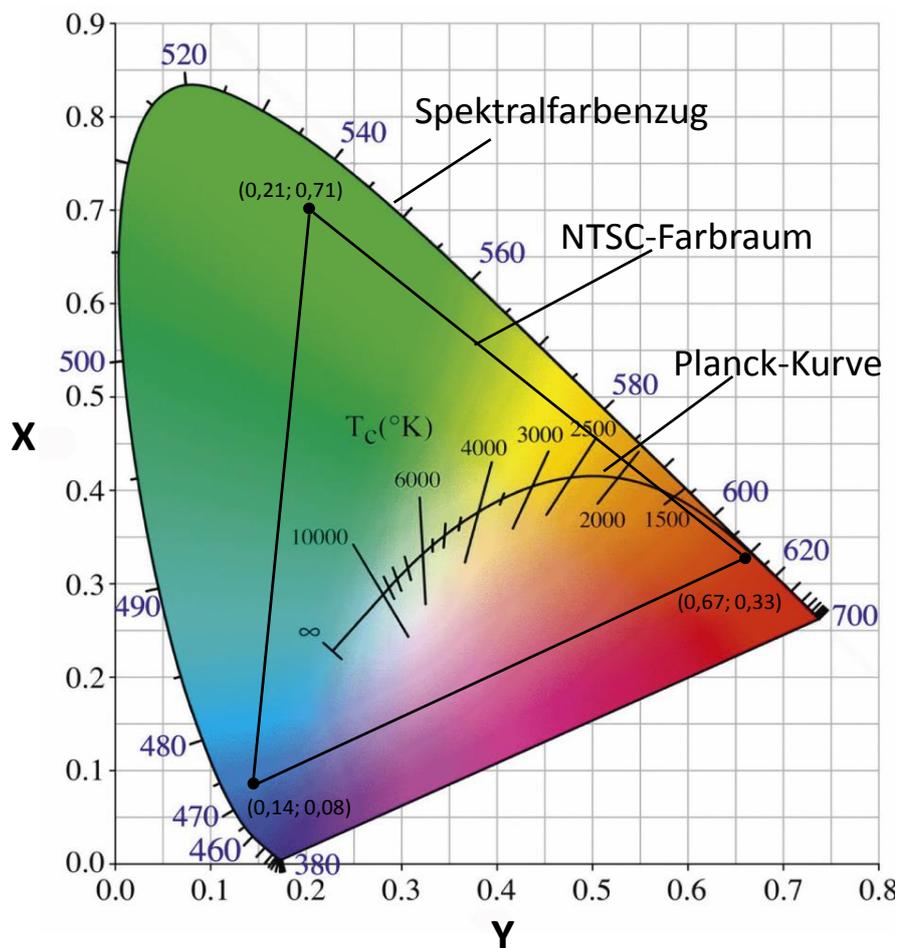


Abbildung 2.11: 1931 CIE-Normvalenzsystem mit Planck-Kurve, Spektralfarbenzug und NTSC-Farbraum.

2.6 Materialien für organische Leuchtdioden

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, können OLED-Materialien in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden: Elektrontransportmaterialien, Lochtransportmaterialien, Matrix- oder Hostmaterialien, Dotierstoffe und Emitter. Neben den individuellen Anforderungen gibt es noch allgemeine Voraussetzungen für OLED-Materialien. Niedermolekulare Verbindungen, wie in dieser Arbeit verwendet, werden vorwiegend durch thermisches Aufdampfen verarbeitet. Hierfür müssen die Materialien eine hohe thermische Stabilität aufweisen und sublimierbar sein. Eine wichtige Voraussetzung für die Betriebsstabilität der Devices ist die Ausbildung von morphologisch stabilen amorphen Filmen.^[76] Diese Eigenschaft garantiert, dass es nicht zu Entmischungseffekten im Emitter-Matrix-System kommt und dadurch Konzentrationsquenching hervorgerufen wird. Zusätzlich verhindern stabile amorphe Filme die Ausbildung von Korngrenzen, die als Fallenzustände beim Transport der Ladungsträger agieren können.^[56,77] Obwohl die meisten organischen Moleküle bei Raumtemperatur zur Kristallisation tendieren, kann ein geeignetes molekulares Design zu niedermolekulare Verbindungen mit stabilen amorphen Phasen führen. Diese molekularen Gläser können durch die Vermeidung starker intermolekularer Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π Stacking zwischen den Molekülen erhalten werden. Der intermolekulare Abstand kann durch die Einführung von sterisch hindernden Substituenten vergrößert werden, um eine dichte Packung der Moleküle zu verhindern und die Kristallisation zu unterdrücken.^[78] Ein weiteres Konzept ist die Verwendung von asymmetrischen Molekülen. Durch die vergrößerte Anzahl der Konformere wird mehr Energie für die Kristallisation benötigt und damit die Stabilität des amorphen Zustandes begünstigt.^[79] Zudem hängt die morphologische Stabilität des amorphen Films stark von der Glasübergangstemperatur (T_g) des Materials ab. Ein höherer T_g und damit eine verbesserte Filmstabilität kann durch die Vergrößerung der Molekülstruktur und des Molekulargewichtes erreicht werden.^[80] Jedoch ist die Mobilität der Ladungsträger in amorphen Filmen aufgrund der ungeordneten molekularen Anordnung deutlich geringer als in Einkristallen oder polykristallinen Systemen.

Verwendet man Materialien mit einer Anisotropie in der molekularen Struktur, so kann durch eine horizontale Ausrichtung der Moleküle eine verbesserte Mobilität im Vergleich zu einer völlig ungeordneten Ausrichtung erreicht werden.^[81] Zudem kann durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie $\text{CH}\cdots\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindungen ein molekulares Stacking und somit eine erhöhte Ladungsträgermobilität erzielt werden.^[82] Innerhalb der Emissionsschicht erwartet man bei der horizontalen Ausrichtung des Emitters eine um einen Faktor 1,5 verbesserte Lichtauskopplung, da die Emittiermoleküle Licht hauptsächlich senkrecht zum Übergangsdipolmoment abgeben.^[83,84]

2.6.1 Lochtransportmaterialien

Lochtransportmaterialien benötigen ein niedriges Ionisationspotential (niedriges HOMO-Niveau) und besitzen Elektronendonorguppen, die leicht Elektronen abgeben und stabile Radikalkationen bilden können. Die am häufigsten verwendete Substanzklasse ist die der Triarylamine. Beispiele für Lochtransportmaterialien sind in Abbildung 2.12 gezeigt.

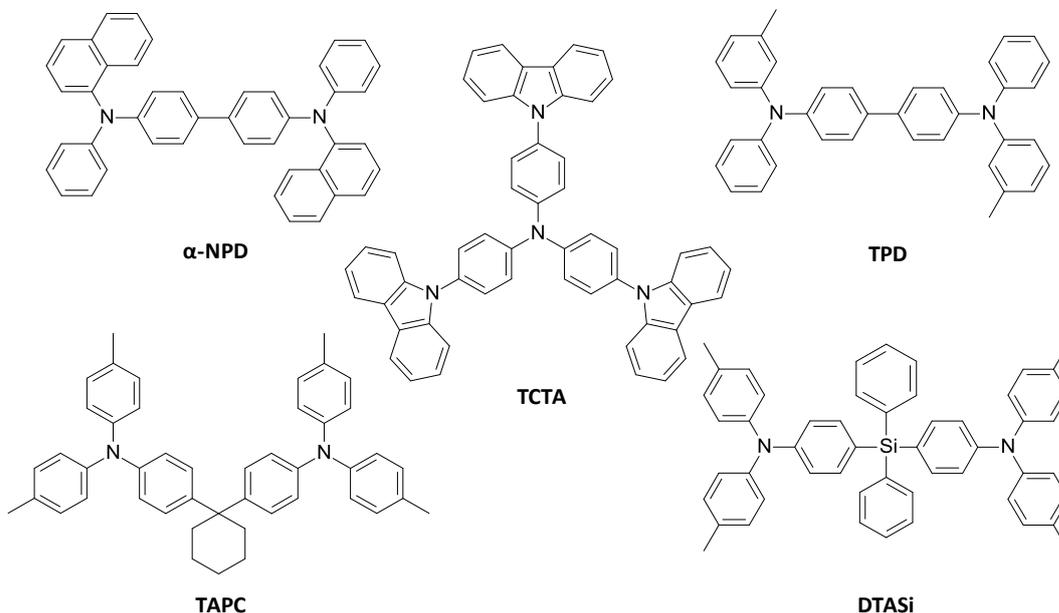


Abbildung 2.12: Chemische Strukturen ausgewählter Lochtransportmaterialien: N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (α -NPD), 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin (TCTA), N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (TPD), 1,1'-Bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexan (TAPC), Bis[4-(p,p'-ditolylamin)-phenyl]diphenylsilan (DTASi).

TPD und TAPC besitzen Glasübergangstemperaturen von 60 °C ^[80] bzw. 78 °C ^[76] und beide Materialien bilden nur metastabile amorphe Filme, die nach einiger Zeit kristallisieren. Im Vergleich mit TPD wird durch das Ersetzen zweier Phenylgruppen mit Naphthylsubstituenten in α -NPD der T_g auf 100 °C erhöht und man erhält stabile amorphe Filme.^[79] Die glasbildende Eigenschaft ist für TCTA ($T_g = 151\text{ °C}$) aufgrund der raumfüllenden, sternförmigen Struktur sogar noch besser.^[85] Eine wichtige Eigenschaft besonders für Loch- und Elektronentransportschichten ist die Ladungsträgermobilität der Materialien. Die höchste Lochmobilität zeigt dabei TAPC mit einem Wert von $1 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[86] Die Mobilitäten von α -NPD und TPD sind eine Größenordnung kleiner,^[87,88] während TCTA die niedrigste Mobilität mit $2 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ aufweist.^[27] Für eine gute Lochinjektion darf nur eine kleine Energiedifferenz zwischen der Austrittsarbeit der Anode und des HOMO-Niveaus des Lochleiters vorliegen. Die HOMO-Levels von ca. $5,4\text{ eV}$ für TPD, α -NPD und TAPC passen gut für die Lochinjektion von ITO in die organischen Schichten.^[89-91] Dagegen führen die Carbazoleinheiten in TCTA zu einem tief liegenden HOMO-Niveau von $5,7\text{ eV}$ und damit zu einem schlechteren Injektionsverhalten.^[92] Des Weiteren sollen die Lochleitermaterialien eine höhere Triplettenergie als das Matrix/Emitter-System der Emissionsschicht besitzen. Besonders wenn die Rekombinationszone nahe der Grenzfläche zwischen Lochleiter- und Emissionsschicht liegt, können bei einer niedrigeren Triplettenergie des Lochleiters Exzitonen in die Lochleiterschicht diffundieren. Der anschließende strahlungslose Zerfall der Exzitonen in der Lochleiterschicht ist dabei ein sehr effektiver Verlustkanal.^[93] Die Triplettenergie von $2,9\text{ eV}$ für TAPC und $2,8\text{ eV}$ für TCTA sind groß genug für blaue Phosphoreszenzemitter,^[94,69] während die Triplettenergien von ca. $2,3\text{ eV}$ für TPD und α -NPD zu gering sind.^[93] In diesem Fall erlaubt der Einsatz einer zusätzlichen Exzitonenblockierschicht die Verwendung von TPD und α -NPD als Lochtransportmaterialien. Ein neueres Material DTASi mit einer hohen Triplettenergie von $2,9\text{ eV}$, einem T_g von 106 °C , einer Lochmobilität von $10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem HOMO-Niveau von $5,6\text{ eV}$ besitzt alle wesentlichen Merkmale eines guten Lochtransportmaterials und könnte die herkömmlichen Lochleiter ersetzen.^[95]

2.6.2 Elektronentransportmaterialien

Elektronenleiter zeichnen sich durch eine hohe Elektronenaffinität (hohes LUMO) aus. Aufgrund ihres elektronenarmen π -Systems sind Elektronenleiter Elektronenakzeptoren und müssen reversibel Radikalanionen ausbilden können. Zudem müssen sie, wie die Lochleiter, ein ausreichend hohes Triplettenergielevel und eine hohe Mobilität für gute Transporteigenschaften aufweisen. Die gebräuchlichsten Elektronentransportmaterialien sind Alq_3 und BCP. Weitere Elektronenleiter sind elektronenarme Heterozyklen wie Triazole, Triazine, Imidazole, Pyridine, Pyrimidine, Oxadiazole oder Quinoxaline. In Abbildung 2.13 sind die Strukturen einiger Elektronentransportmaterialien gezeigt.

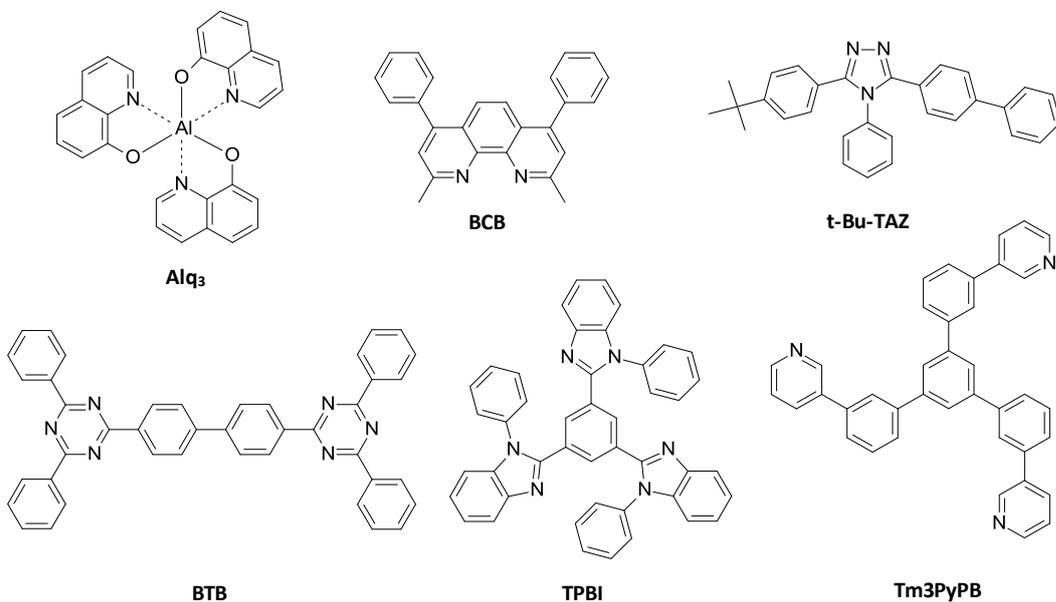


Abbildung 2.13: Chemische Strukturen einiger Elektronentransportmaterialien: Aluminium-tris(8-hydroxyquinolat) (Alq_3), 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (**BCP**), 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazol (**t-Bu-TAZ**), 4,4'-Bis-[2-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazinyl)]-1,1'-biphenyl (**BTB**), 1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol (**TPBI**), 1,3,5-Tri(m-pyrid-3-yl)benzol (**Tm3PyPB**).

Alle in Abbildung 2.13 gezeigten Verbindungen zeigen gutes Injektionsverhalten aus der Kathode aufgrund ihrer LUMO-Niveaus, die zwischen 2,7 eV und 3,0 eV liegen.^[96–100] In Abhängigkeit des elektrischen Feldes besitzt Alq_3 unter typischen OLED-Betriebsbedingungen eine niedrige Elektronenbeweglichkeit im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[101–103] und muss in OLEDs aufgrund der niedrigen Triplettenergie von 2,0 eV^[104] durch eine zusätzliche Loch- und Exzitonenblockierschicht von der Emissionsschicht getrennt werden. Die in der Literatur angegebenen Werte für die

Mobilität von BCP schwanken zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[105–107] Zudem wird BCP wegen seines niedrigen HOMOs (6,3 eV) auch als Lochblocker verwendet.^[108] Stabilere amorphe Filme werden jedoch mit Alq₃ erhalten, da Alq₃ einen höheren T_g von 172 °C im Vergleich mit BCP (T_g 83 °C) aufweist.^[109] Das sternenförmige molekulare Glas TPBI bildet ebenfalls einen stabilen amorphen Film (T_g = 124 °C)^[110] und weist eine Beweglichkeit im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf.^[111] Die Triazinverbindung BTB zeigt eine hohe Elektronenmobilität von $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,^[112] besitzt aber wie viele Elektronenleiter nur eine geringe Triplettenergie ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,4 \text{ eV}$).^[25] Aufgrund der niedrigen Triplettenergien werden die meisten Elektronentransportmaterialien mit einer zusätzlichen Loch- und Exzitonblockierschicht mit hohem Triplettlevel kombiniert, um die Exzitonen in der Emissionsschicht einzusperren. Für grüne und hellblaue OLEDs können auch TPBI ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,7 \text{ eV}$)^[113], t-Bu-TAZ ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,75 \text{ eV}$)^[114] und Tm3PyPB ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,8 \text{ eV}$)^[100] als Elektronenleiter ohne Exzitonblocker eingesetzt werden. Zudem zeigt Tm3PyPB eine sehr hohe Elektronenmobilität von $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[105]

2.6.3 Phosphoreszenzemitter

Wie schon erwähnt, können Phosphoreszenzemitter 100% der elektrisch erzeugten Exzitonen für die Lichtgeneration nutzen, da sie neben den Singulettexzitonem auch die Triplettexzitonem für die Emission verwenden. Um die Triplettexzitonem dabei effizient nutzen zu können, müssen die Phosphoreszenzemitter kurze Triplettlebensdauern und eine hohe Quantenausbeute besitzen. Der erste in OLEDs verwendete Phosphoreszenzemitter war der Platin-Porphyrin-Komplex PtOEP mit einer roten Emissionsfarbe ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$).^[6] Jedoch führte die relativ lange Triplettlebensdauer von ca. 90 μs ^[115] bei steigender Stromdichte zu einem starken Abfall (*roll-off*) der Effizienz. Dieses Phänomen wird der Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) zugeschrieben, in der ein angeregter Zustand für den strahlenden Zerfall verloren geht.^[116] In diesem Prozess führt die Wechselwirkung von zwei Triplettexzitonem zu der Bildung von einem Molekül im Grundzustand und einem höher angeregten Singulettexzitonem, welches durch ISC schnell in den Triplettzustand übergeht: $T_1 + T_1 \rightarrow S_n + S_0 \rightarrow T_1 + S_0$. Somit kann aus den ursprünglich zwei Triplettexzitonem nur ein Singulettexzitonem, nach Übergang in den Triplettzustand, zur Lichtemission beitragen. Die Wahrscheinlichkeit

für TTA steigt mit der Anzahl an Triplettzuständen, die bei höheren Stromdichten und längeren Triplettlebensdauern größer wird. Cyclometallierte Iridiumkomplexe mit ihren kurzen Lebensdauern der Triplettzustände und hohen Quanteneffizienzen haben sich als geeignete Kandidaten für Phosphoreszenzemitter in OLEDs erwiesen. Durch geeignete Wahl der Liganden lässt sich eine weite Spannbreite der Emissionsfarbe von IR bis UV realisieren. Ein bekannter und oft verwendeter Iridiumkomplex stellt der grüne Phosphoreszenzemitter *fac*-Ir(ppy)₃ mit einem Emissionsmaximum bei 510 nm und mit einer kurzen strahlenden Lebensdauer von 2 µs dar.^[117,118] Durch eine Vergrößerung des π-Systems der Liganden wird die Triplettenergie erniedrigt und die Emissionsfarbe ins rote verschoben. Die größte Verschiebung erhält man durch ankondensierte Ringe wie im roten Emitter Ir(MDQ)₂(acac) ($\lambda_{\max} = 610$ nm).^[119] Mit der Einführung von elektronenziehenden Gruppen wie Fluor-, Trifluormethyl- oder Cyanogruppen erreicht man eine Verschiebung in den blauen Spektralbereich. Der gebräuchlichste blaue Phosphoreszenzemitter ist Flrpic mit einer türkis-blauen Emissionsfarbe ($\lambda_{\max} = 475$ nm).^[120,121] Um den ganzen Farbraum darstellen zu können, werden Phosphoreszenzemitter benötigt, die bei einer kürzeren Wellenlänge als Flrpic emittieren. Ein Beispiel hierfür ist der tiefblaue Iridium-Carben-Komplex Ir(dbfmi) ($\lambda_{\max} = 445$ nm).^[122]

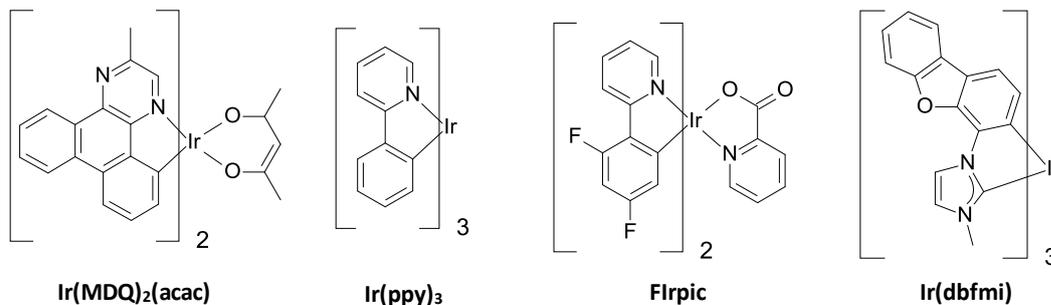


Abbildung 2.14: Chemische Strukturen von Phosphoreszenzemittern: bis(2-Methyldibenzo[f,h]quinoxalino(C²,N'))iridium(III) acetylacetonat (**Ir(MDQ)₂(acac)**; rot; $\lambda_{\max} = 610$ nm; $\Delta E(T_1-S_0) = 2,03$ eV; CIE: $x = 0,62$, $y = 0,38$), *fac*-Tris(phenylpyridinato,N,C^{2'})iridium(III) (**Ir(ppy)₃**; grün; $\lambda_{\max} = 510$ nm; $\Delta E(T_1-S_0) = 2,42$ eV; CIE: $x = 0,27$, $y = 0,63$), bis(4,6-Difluorophenyl)pyridinato-N,C^{2'}iridium(III) picolinat (**Flrpic**; türkis-blau; $\lambda_{\max} = 475$ nm; $\Delta E(T_1-S_0) = 2,62$ eV; CIE: $x = 0,17$, $y = 0,32$) und *mer*-Tris(N-dibenzofuranyl-N'-methylimidazol)iridium(III) (**Ir(dbfmi)**; blau; $\lambda_{\max} = 445$ nm; $\Delta E(T_1-S_0) = 2,79$ eV; CIE: $x = 0,15$, $y = 0,19$).

2.6.4 Matrixmaterialien

Da die Quanteneffizienz von reinen Emitterfilmen aufgrund der Selbstlöschung (*self-quenching*) niedrig ist, wird der Emitter in eine Matrix eindotiert. Neben dem Ladungsträgertransport liegt die Aufgabe der Matrix darin, gebildete Exzitonen auf den Emitter zu übertragen. In Abbildung 2.15 sind zwei mögliche Anordnungen der Energieniveaus von Matrix und Emitter dargestellt.

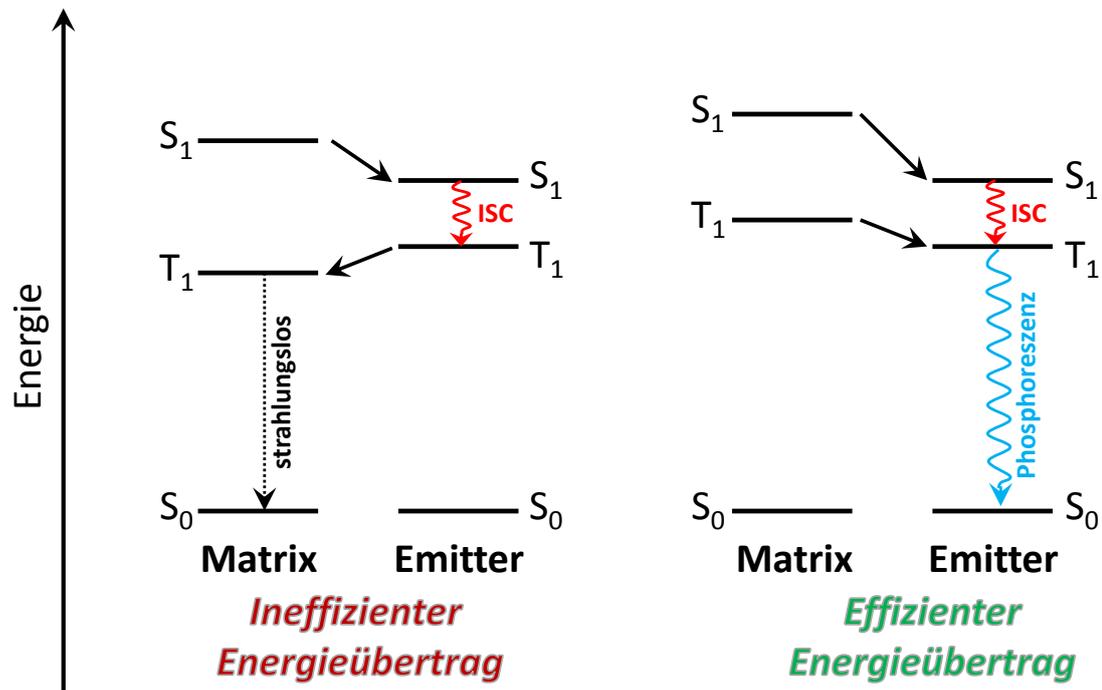


Abbildung 2.15: Ineffizienter (links) und effizienter Energieübertrag (rechts) eines Matrix-Emitter-Systems. Energierücktransfer vom Emitter auf die Matrix resultiert in geringen Quantenausbeuten aufgrund der zu geringen Triplettenergie der Matrix (T_1 (Matrix) < T_1 (Emitter)), während eine effiziente Anordnung der Energieniveaus zu hohen Quantenausbeuten führt (T_1 (Matrix) > T_1 (Emitter)).

Im idealen Fall (Abbildung 2.15 rechts) wird die Energie vom angeregten S_1 - und T_1 -Zustandes der Matrix auf den S_1 - und T_1 -Zustandes des Emitters übertragen. Durch effizienten ISC werden alle Singulettexzitonen zu Triplettexzitonen im Emitter umgewandelt, die anschließend unter Emission von Phosphoreszenz zerfallen. Um einen effizienten Energieübertrag zu gewährleisten, müssen somit sowohl das Singulett- als auch das Triplettniveau des Matrixmaterials energetisch höher liegen als S_1 und T_1 des Emitters.^[123] Ist das Triplettniveau der Matrix hingegen niedriger als die des Emitters, so liegt ein ineffizienter Energieübertrag vor. Hier werden ausschließlich die Singulettexzitonen von der Matrix auf den Emitter übertragen, die allerdings nach

Intersystem Crossing (ISC) auf das T_1 des Emitters wieder auf das T_1 der Matrix rückübertragen werden. Da der strahlende Zerfall aus dem T_1 -Zustand der Matrix spinverboten ist, geht ein großer Teil der Energie strahlungslos verloren und resultiert in einer geringen Quantenausbeute der OLED. Aus diesem Grund ist die wichtigste Eigenschaft eines Matrixmaterials die höhere Triplettenergie im Vergleich mit dem Emitter. Um die Exzitonen z.B. auf den türkis-blauen Emitter Flrpic ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,62$ eV) zu übertragen, werden Matrixmaterialien mit einer Triplettenergie von mindestens 2,7 eV benötigt.^[95] Für einen effizienten Energieübertrag auf einen tiefblauen Phosphoreszenzemitter sind Matrixmaterialien mit einem Triplettlevel von mindestens 2,9 eV notwendig.

Hohe Triplettenergien für Matrixmaterialien können durch geeignetes Design der chemischen Struktur erhalten werden. Generell gilt, dass mit abnehmender Konjugation des π -Systems des Matrixmaterials die Triplettenergie größer wird. Betrachtet man die Reihe Phenyl, Biphenyl und p-Terphenyl, so vergrößert sich mit zunehmender Anzahl an Phenylringen die Konjugation und dementsprechend sinkt die Triplettenergie ($\Delta E(T_1-S_0)_{\text{Phenyl}} = 3,65$ eV > $\Delta E(T_1-S_0)_{\text{Biphenyl}} = 2,85$ eV > $\Delta E(T_1-S_0)_{\text{p-Terphenyl}} = 2,55$ eV).^[124] Eine noch höhere Abnahme der Triplettenergie wird durch kondensierte Aromaten wie in Naphthalin ($\Delta E(T_1-S_0)_{\text{Naphthalin}} = 2,63$ eV) beobachtet.^[125] Auch das Verknüpfungsmuster der Phenylringe hat einen Einfluss auf die Konjugation. Verglichen mit dem p-Terphenyl wird durch die ortho- und meta-Verknüpfung die Konjugation gesenkt und damit die Triplettenergie erhöht. Dabei zeigt die meta-Verknüpfung die geringste Konjugation, da die Elektronendichte bei Phenylringen in meta-Position am niedrigsten ist ($\Delta E(T_1-S_0)_{\text{m-Terphenyl}} = 2,82$ eV > $\Delta E(T_1-S_0)_{\text{o-Terphenyl}} = 2,67$ eV > $\Delta E(T_1-S_0)_{\text{p-Terphenyl}} = 2,55$ eV).^[124] Die Verwendung von elektronenarmen Heterozyklen wie Triazinen führt zu einer Erhöhung der Triplettenergie. So besitzt das 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin mit 3,04 eV eine um 0,25 eV höhere Triplettenergie als die analoge Phenylverbindung 1,3,5-Triphenylbenzol.^[126]

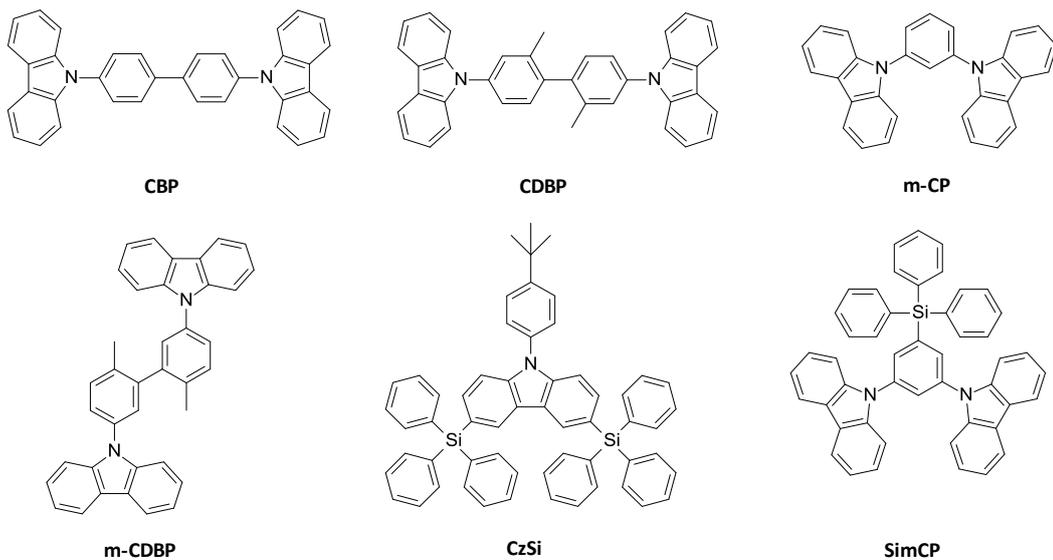


Abbildung 2.16: Chemische Strukturen einiger Carbazol-basierter Matrixmaterialien: 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (**CBP**), 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethylbiphenyl (**CDBP**), 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzol (**mCP**), 3,3'-Bis(carbazol-9-yl)-6,6'-dimethylbiphenyl (**m-CDBP**), 9-(4-tert-Butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)carbazol (**CzSi**), 3,5-Bis(carbazol-9-yl)tetraphenylsilan (**SimCP**).

Die meisten Matrixmaterialien stammen aus der Klasse der Carbazole (Abbildung 2.16). Carbazol selbst besitzt eine hohe Triplettenergie von 3,06 eV^[127] und wird als lochleitender Baustein in Matrixmaterialien verwendet. Das häufigste, genutzte Matrixmaterial für Phosphoreszenzemitter ist CBP. Aufgrund der Triplettenergie von 2,56 eV ist CBP allerdings nur als Matrix für rote und grüne Emitter geeignet. Ein endothermer Energieübertrag auf den türkis-blauen Emitter Flrpic ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,62$ eV) ist möglich, jedoch ist die Effizienz unbefriedigend.^[120] Es werden verschiedene Strategien verfolgt, um die Triplettenergie des Matrixmaterials zu erhöhen und somit einen exothermen Energietransfer zu ermöglichen. Tanaka et al. konnten am CDBP zeigen, dass mit der Einführung von Methylgruppen in 2- und 2'-Stellung des Biphenyls das Molekül verdrillt und dadurch die Konjugation verringert wird.^[128] Aufgrund der höheren Triplettenergie von 2,79 eV konnte die maximale externe Quanteneffizienz in OLEDs mit Flrpic als Emitter von 5,1% mit CBP auf 10,4% mit CDBP als Matrix verdoppelt werden.^[129] In m-CP wird die Biphenyleinheit mit einer Phenylgruppe ersetzt und die Carbazolgruppen in meta-Position angebracht. Die Triplettenergie von 2,90 eV führt zu einem exothermen Energietransfer zu Flrpic und einer maximalen EQE von 7,5% in m-CP:Flrpic Devices.^[130,131] Durch die Kombination von meta-Verknüpfung und Verdrillung wird in m-CDBP eine hohe Triplettenergie von 2,98 eV erreicht, die

groß genug für einen exothermen Energietransfer auf den tiefblauen Phosphoreszenzemitter Ir(dbfmi) ($\Delta E(T_1-S_0) = 2,79 \text{ eV}$) ist. In OLEDs mit einem Mixed-Matrix-System bestehend aus m-CDBP, DPBIC und dem Emitter Ir(dbfmi) im Verhältnis 75 : 20 : 5 wird eine Quanteneffizienz von 8,7% bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 erzielt.^[132,133] Weitere Beispiele für Carbazol-basierte Matrixmaterialien sind CzSi und SimCP. Im Gegensatz zu der hohen Kristallisationstendenz von m-CP ($T_g = 55 \text{ °C}$) führen die sperrigen und nicht-konjugierenden Triphenylsilylgruppen in CzSi^[134] und SimCP^[135] zu morphologisch stabilen Matrixmaterialien mit Glasübergangstemperaturen von 132 °C bzw. 101 °C und hohen Triplettenergien von $3,02 \text{ eV}$ bzw. $3,01 \text{ eV}$. Zudem weist CzSi durch die Blockierung der aktiven 3- und 6-Position des Carbazols elektrochemische Stabilität auf, wodurch eine Dimerisationsreaktion der Radikalkationen in diesen Positionen verhindert wird.^[136,137] Jedoch hat die Trennung der leitenden Einheiten durch sperrige Substituenten einen negativen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit. Dennoch wurde in einer OLED mit CzSi als Matrixmaterial für Flrpic eine maximale Quantenausbeute von 16% erreicht.^[134] Ein SimCP/Flrpic-Device erzielte eine vergleichbare maximale EQE von 14,4%.^[138]

Matrixmaterialien, die entweder den Loch- oder den Elektronentransport favorisieren, führen zu einer Ansammlung der Ladungsträger an den entsprechenden Grenzflächen. Daher ist es notwendig, eine zusätzliche Blockierschicht einzubauen, um die Ladungsträger und die Exzitonen in der Emissionsschicht einzusperren. Auch wenn die Exzitonen nicht in die benachbarte Schicht verloren gehen, ist die Konzentration an Triplettexzitonen in der Rekombinationszone hoch und Triplett-Triplett-Annihilation und Triplet-Polaron-Quenching können auftreten.^[139,116] Um diese Verlustkanäle zu umgehen, wird eine breite Rekombinationszone in der Mitte der Emissionsschicht angestrebt. Dies wird durch einen ausbalancierten Ladungsträgertransport mit Hilfe von bipolaren Matrixmaterialien erreicht. Bipolare Matrixmaterialien werden erhalten, wenn elektronenreiche und elektronenarme Gruppen kombiniert werden, um sowohl passende Energieniveaus für die Injektion zu erzielen als auch den effizienten Transport für beide Ladungsträger zu ermöglichen. Häufig verwendete Bausteine sind Carbazole als Donoreinheit und Heterozyklen wie z.B. Triazine als Akzeptoreinheit. In diesen Matrixmaterialien mit Donor-Akzeptor-Systemen ist es wichtig, die

Elektronendelokalisation zwischen der Donor- und der Akzeptoreinheit im Molekül zu unterdrücken, damit die optische Bandlücke und die Triplettenergie hoch bleibt. Einige Beispiele für bipolare Matrixmaterialien sind in Abbildung 2.17 gezeigt.

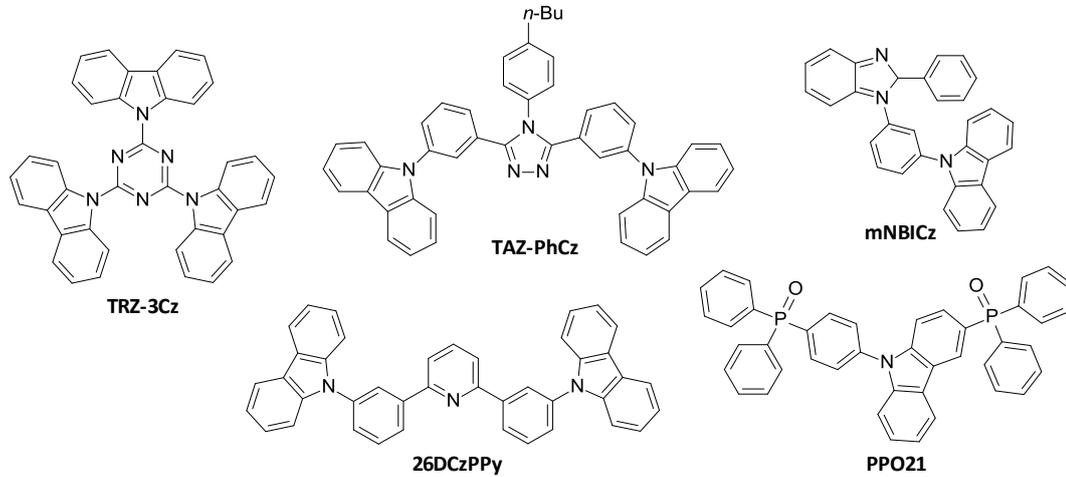


Abbildung 2.17: Chemische Strukturen einiger bipolaren Matrixmaterialien: 2,4,6-Triscarbazol-9-yl-1,3,5-triazin (**TRZ-3Cz**), 3,5-Bis-(3-(carbazol-9-yl)-phenyl)-4-(4-butylphenyl)-4H-1,2,4-triazol (**TAZ-PhCz**), 9-(3-(2-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl)phenyl)-9H-carbazol (**mNBICz**), 2,6-Bis(3-(carbazol-9yl)phenyl)pyridin (**26DCzPPy**), 3-Diphenylphosphoryl-9-(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)carbazol (**PPO21**).

In TRZ-3Cz wird der Triazinring als Elektronenleiter mit den drei Carbazoleinheiten als Lochleitern direkt miteinander verknüpft. Durch das konjugierte Donor-Akzeptor-System sinkt die Triplettenergie auf 2,81 eV, obwohl die einzelnen Komponenten Triplettenergien von über 3 eV besitzen.^[140] Jedoch ermöglicht TRZ-3Cz einen ausgeglichenen Ladungsträgertransport, wodurch eine Quanteneffizienz von 10% mit dem grünen Emitter Ir(ppy)₃ erzielt werden konnte.^[141] Aus der Klasse der Triazole zeigt TAZ-PhCz eine hohe Triplettenergie von ca. 2,98 eV und gewährleistet somit einen exothermen Energietransfer auf blaue Phosphoreszenzemitter. Da die Elektronenmobilität um einen Faktor 10 höher ist als die Lochmobilität, ist die Rekombinationszone in Richtung Anode verschoben und Exzitonen können an der Grenzfläche zur Lochtransportschicht gequencht werden. Die daraus resultierende erniedrigte Effizienz beträgt 7,4% in einer OLED mit Flrpic als blauen Emitter.^[142] Durch einen ausgeglichenen Ladungsträgertransport kann die Rekombinationszone in die Mitte der Emissionsschicht verlagert werden und Quenchingeffekte an den Grenzflächen unterbunden werden. Dies wurde im bipolaren 26DCzPPy durch die Kombination der elektronenarmen Pyridineinheit mit zwei Phenylcarbazoleinheiten erreicht. Trotz der niedrigen Triplettenergie von 2,71 eV konnte eine Quantenausbeute

von 24% bei einer Helligkeit von 100 cd/m^2 mit Flrpic als Emitter erzielt werden. Zusätzlich führt der bipolare Charakter zu einem geringeren Effizienzabfall (*efficiency roll-off*) bei höheren Stromdichten, so dass bei einer Helligkeit von 1000 cd/m^2 die Effizienz immer noch bei 22% liegt.^[143] Die bipolaren Eigenschaften des mNBICz ergeben sich aus der Kombination des elektronenleitenden Benzimidazols und des lochleitenden Carbazols. Die räumliche Trennung der Elektronendichteverteilung, um den bipolaren Charakter zu verstärken und eine hohe Triplettenergie zu erzielen, konnte durch die sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffs sowie durch die meta-Verknüpfung am Phenylring realisiert werden. Mit der Triplettenergie von 2,78 eV für mNBICz konnte in einer OLED mit Flrpic als Emitter eine sehr hohe maximale Quanteneffizienz von 26,2% erhalten werden, die zu den am höchsten in der Literatur berichteten Effizienzen für Flrpic-basierte OLEDs zählen.^[144] Für tiefblaue Phosphoreszenzemitter könnten sich Phosphinoxide als geeignete Kandidaten für Matrixmaterialien erweisen. Das bipolare Material PPO21 besitzt eine hohe Triplettenergie von 3,01 eV, da der Carbazolbaustein das größte konjugierte System darstellt. Eine OLED mit Tris((3,5-difluor-4-cyanophenyl)pyridin)iridium als tiefblauen Emitter (FCNir; CIE: $x = 0.15$, $y = 0.16$; $E(T_1-S_0) = 2.80 \text{ eV}$) erreicht eine hohe EQE von 19,2%.^[145]

Die Verwendung von bipolaren Matrixmaterialien für blaue phosphoreszente OLEDs zeigen somit ein großes Potential hinsichtlich der Effizienz aufgrund eines ausgeglicheneren Ladungsträgertransports. Bis heute sind nur wenige bipolare Materialien bekannt, die eine ausreichend hohe Triplettenergie für blaue Phosphoreszenzemitter besitzen.

3 Ziel der Arbeit

Eine der größten Herausforderung bei der Entwicklung effizienter weißer OLEDs ist das Design von stabilen blauen Phosphoreszenzmitter und der dazugehörigen Matrixmaterialien. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von neuen niedermolekularen Verbindungen auf Basis elektronenleitender 1,2,4-Triazole und 1,3,5-Triazine als Matrixmaterialien für blaue Phosphoreszenzmitter in OLEDs.

Um stabile, effiziente OLED-Bauteile zu erhalten, müssen die Matrixmaterialien bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Die Materialien müssen eine hohe thermische Stabilität aufweisen und verdampfbar sein, um eine Herstellung der OLEDs durch Vakuumverdampfen zu ermöglichen. Des Weiteren muss der Glasübergangspunkt der Verbindungen groß genug sein, um ein Auskristallisieren der amorphen Filme mit der Zeit zu verhindern. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Stabilität der Materialien gegenüber Ladungsträgern. Sind die Verbindungen nicht reversibel reduzier- und oxidierbar, so entstehen Defektstellen und eine Degradation des Bauteils hinsichtlich der Effizienz und der Lebenszeit tritt ein. Für einen effizienten Ladungsträgertransport sind hohe Ladungsträgermobilitäten und eine geeignete Lage der Energieniveaus Voraussetzung. In den meisten organischen Verbindungen wird je nach elektronischem Aufbau des Moleküls nur eine Art von Ladungsträgern transportiert. Durch eine Kombination der elektronendefizitären Triazol- bzw. Triazineinheit mit einer elektronenreichen Carbazoleinheit kann ein bipolares Matrixmaterial erzielt werden, das sowohl Elektronen als auch Löcher transportieren kann. Dabei muss eine Konjugation zwischen der Donor- und der Akzeptoreinheit im Molekül unterdrückt werden, damit die Triplettenergie hoch bleibt. Je nach verwendetem Phosphoreszenzmitter ist eine Mindesttriplettenergie für das Matrixmaterial notwendig, um einen effizienten, exothermen Energietransfer auf den Emitter zu garantieren und einen Rücktransfer auf das Matrixmaterial zu unterbinden. So muss das Matrixmaterial für den häufig genutzten hellblauen Phosphoreszenzmitter Flrpic ($T_1 = 2,62 \text{ eV}$) mindestens eine Triplettenergie von $2,70 \text{ eV}$ aufweisen. Um die

gebildeten Triplettexzitonen in der Emissionsschicht zu halten, sollten zudem auch die angrenzenden Transportschichten ein höheres Triplettniveau als der Emitter besitzen.

In dieser Arbeit sollen bipolare Matrixmaterialien durch Verknüpfung einer lochleitenden Carbazoleinheit über unterschiedliche Brückeneinheiten (Biphenyl, Dibenzofuran) mit einem elektronenarmen Heterozyklus synthetisiert werden. Als Heterozyklen werden neben den 1,3,5-substituierten und 3,4,5-substituierten 1,2,4-Triazolen auch das 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-1,3,5-triazin verwendet (Abbildung 3.1).

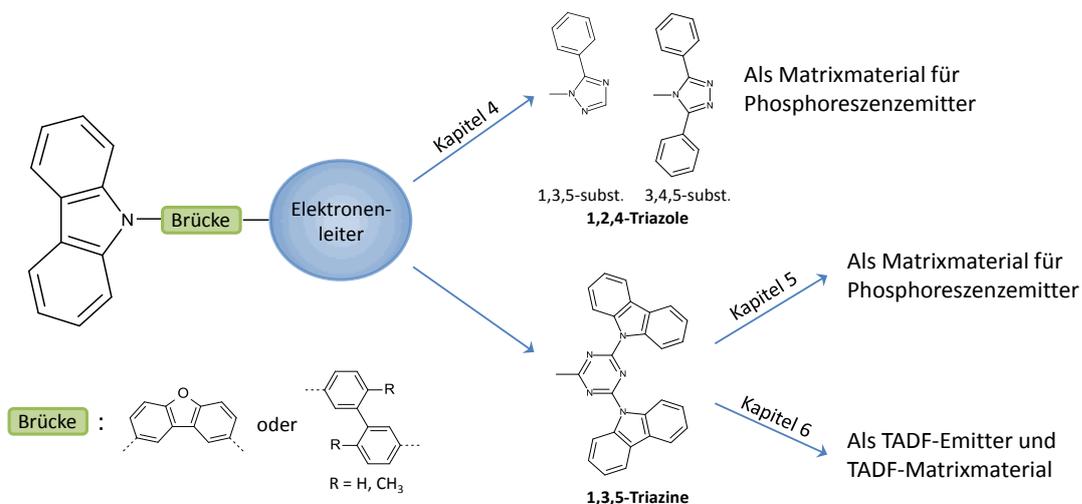


Abbildung 3.1: Mit der Verknüpfung des lochleitenden Carbazols über eine aromatische Brückeneinheit (Dibenzofuran oder meta-verknüpfte Biphenyle) mit einem elektronenleitenden Heterozyklus erhält man bipolare Matrixmaterialien, die in eigenen Kapiteln behandelt werden: 1,3,5- und 3,4,5-subst. 1,2,4-Triazolverbindungen als Matrixmaterialien für Phosphoreszenzemitter (Kapitel 4) und 1,3,5-Triazinverbindungen, die sowohl als Matrixmaterialien für Phosphoreszenzemitter (Kapitel 5) als auch als TADF-Emitter und TADF-Matrixmaterialien untersucht werden (Kapitel 6).

Für ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung werden die thermischen, photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der beiden Materialklassen untersucht. Anhand eines Energieübertragversuches auf den blauen Phosphoreszenzemitter Flrpic wird die Eignung der Materialklasse der 1,2,4-Triazole als Matrixmaterial getestet. Die neuartigen 1,3,5-Triazine werden in blaue organische Leuchtdioden eingebaut und ihr Potential als Matrixmaterial für Phosphoreszenzemitter überprüft.

In den letzten Jahren sind neue Systeme als Emitter für blaues Licht gefunden worden, bei denen durch thermische Anregung eine effiziente Spinumkehr vom Triplettzustand in den energetisch höher gelegenen Singulettzustand eintreten kann. Dieses als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed florescence*; TADF) bekannte Phänomen ist möglich, wenn die organischen Verbindungen ein kleines Singulett-Triplett-Splitting ΔE_{ST} aufweisen. In Kombination mit einer akzeptablen strahlenden Zerfallsrate für die Fluoreszenz können diese Systeme eine vielversprechende Alternative für phosphoreszente OLEDs darstellen, da neben den Singulettexzitonen auch die Triplettexzitonen für die Fluoreszenz genutzt werden können. Aus diesem Grund werden die Triazinverbindungen als TADF-Emitter und als TADF-Matrixmaterial untersucht.

4 1,2,4-Triazole

Als Triazole werden heterocyclische aromatische Verbindungen mit der Formel $C_2H_3N_3$ bezeichnet, welche einen fünfatomigen Ring mit zwei Kohlenstoff- und drei Stickstoff-Atomen enthalten. Dabei wird zwischen zwei Isomeren, dem 1,2,3-Triazol und dem 1,2,4-Triazol unterschieden. Beide Isomere besitzen jeweils zwei Tautomere, die in Abbildung 4.1 gezeigt sind.

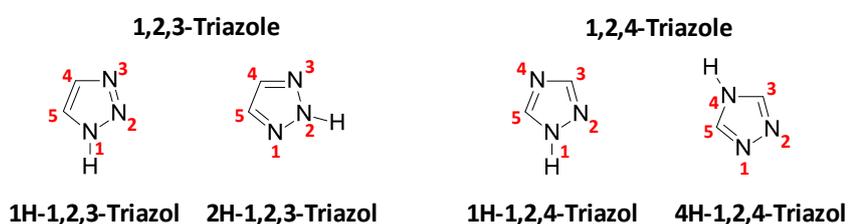


Abbildung 4.1: Konstitutionsisomere und Tautomere von Triazol.

Die Triazole können bis zu dreifach substituiert sein, wobei die Substitution beim 1,2,3-Triazol je nach Tautomer in 1,4,5- oder in 2,4,5-Stellung und beim 1,2,4-Triazol entweder in 1,3,5- oder in 3,4,5-Stellung erfolgen kann.

Aufgrund ihres elektronenarmen Charakters eignen sich Triazole als Elektronentransportmaterialien und können in Kombination mit einem Elektronendonator als bipolare Matrixmaterialien verwendet werden. Im folgenden Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die literaturbekannten Triazole, die in OLEDs verwendet werden, gegeben. Anschließend werden sechs neue 1,2,4-Triazole vorgestellt, die sich durch die Substituenten am N1- bzw. N4-Stickstoff der beiden Tautomere voneinander unterscheiden. Die Synthese, die Charakterisierung der thermischen, optischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie der Energieübertrag auf zwei unterschiedliche Emitter werden vorgestellt.

4.1 Literaturbekannte 1,2,4-Triazole

In der Literatur werden hauptsächlich 1,2,4-Triazole als Elektronenleiter und als Matrixmaterialien in organischen Leuchtdioden verwendet. Einige der in der Literatur genutzten Triazol-basierten OLED-Materialien sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

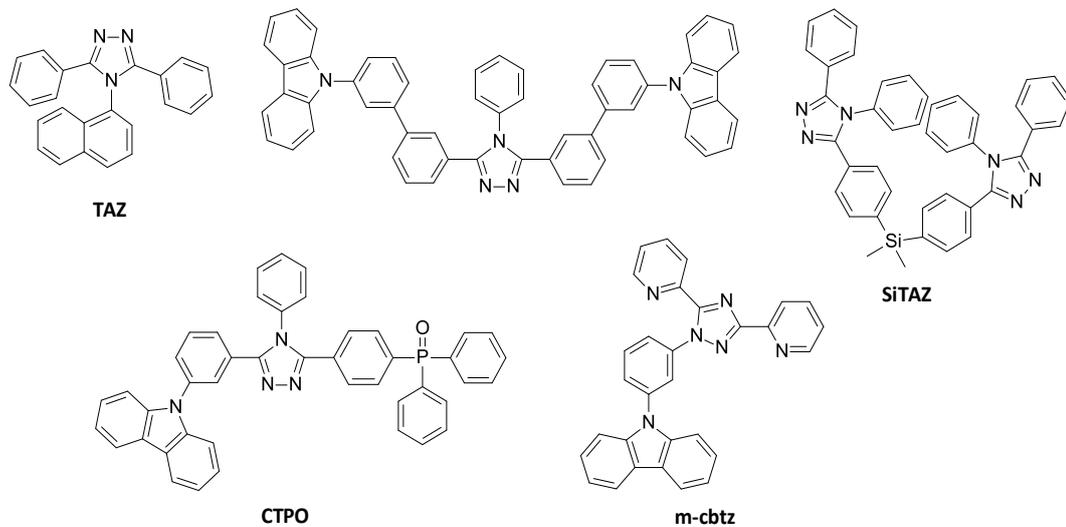


Abbildung 4.2: Chemische Strukturen einiger literaturbekannter Triazol-Matrixmaterialien: 3-Phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazol (**TAZ**), 9,9'-(3',3''-(4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-diyl)bis(biphenyl-3,3'-diyl)bis(9H-carbazol), Bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilan (**SiTAZ**), 9-(3-(5-(4-(Diphenylphosphoryl)phenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)-9H-carbazol (**CTPO**), 1-(3-(carbazol-9-yl)phenyl)-3,5-bis(2-pyridyl)-1H-1,2,4-triazol (**m-cbtz**).

SiTAZ besitzt eine hohe Triplettenergie von 2,84 eV und eine hohe Elektronenbeweglichkeit von $6,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Jedoch liegt das HOMO-Niveau von 6,45 eV zu tief für eine effiziente Injektion von Löchern, sodass SiTAZ nicht als Matrixmaterial verwendet wird. Bei der Verwendung von SiTAZ als Elektronentransportmaterial und Lochblocker in einer Diode mit dem tiefblauen Emitter Flr_6 wurde eine maximale EQE von 15,5% erreicht.^[146] Eines der ältesten bekannten Matrixmaterialien auf Triazolbasis ist das TAZ, das in einer OLED mit dem grünen Emitter $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ eine maximale Quanteneffizienz von 19,0%^[7] und in einer zweifachen Emissionsschicht mit dem grünen Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ eine Quanteneffizienz von 19,3% bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m^2 erzielte.^[147] Neuere Triazol-basierte Matrixmaterialien enthalten neben dem elektronenleitenden Triazol noch eine lochleitende Carbazoleinheit, um ein bipolares Hostmaterial zu erhalten. So wurde mit 9,9'-(3',3''-(4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-diyl)bis(biphenyl-3,3'-diyl)bis(9H-carbazol) ($T_1 = 2,76 \text{ eV}$) als Matrixmaterial für Flrpic ($T_1 = 2,62 \text{ eV}$) eine maximale Lichtausbeute von $18,7 \text{ lm/W}$ und eine maximale Stromeffizienz von $21,1 \text{ cd/A}$ erreicht.^[148] In CTPO ($T_1 = 3,06 \text{ eV}$) konnte durch das zusätzliche stark elektronendefizitäre Diphenyl-phosphinoxid die Elektronentransporteigenschaft verbessert werden und in einer OLED mit dem hellblauen Emitter $\text{Ir}(\text{dbi})_3$

eine maximale Stromeffizienz von 41,6 cd/A und eine maximale Lichtausbeute von 43,0 lm/W realisiert werden.^[149] Eines der seltenen beschriebenen 1,3,5-trisubstituierten 1,2,4-Triazole stellt das m-cbtz dar, bei dem das Phenylcarbazol am N1-Stickstoff substituiert ist. In einer Diode mit m-cbtz ($T_1 = 2,75$ eV) als Matrixmaterial für Flrpic wurde eine maximale Quantenausbeute von 8,8% erhalten.^[150]

4.2 Konzept

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden DFT-Berechnungen von Triazolverbindungen durchgeführt, um das Potential der Materialien hinsichtlich der Triplettenergie für die Verwendung als Matrixmaterialien abzuschätzen. DFT-Berechnungen der einfachen Verbindung 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol **TTaz** (Abbildung 4.3) zeigen, dass die Triplettenergie von 2,42 eV zu niedrig für einen Energietransfer auf einen blauen Phosphoreszenzemitter ist. Aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen dem N-Phenyl und dem Phenyl am C5-Kohlenstoff kann ein ausreichend konjugiertes System, welches den Triplettzustand genügend stabilisiert, nur durch eine signifikante geometrische Verzerrung am N1 und am C5 gebildet werden. Auch wenn der Triplettzustand seine Energie durch das Erzwingen der erwähnten Konjugation verringert, führt die geometrische Planarisierung zu einer Anhebung der Energie des Grundzustands und somit zu einer reduzierten Energie zwischen T_1 und S_0 von ca. 2,4 eV. Da höhere Triplettenergien angestrebt werden, wird entgegen der Intuition ein ausgedehnteres π -System durch die Vergrößerung der Strukturen von **TTaz** zu **DBFTaz** und **DBFTazC** angestrebt. In diesen Molekülen wird keine geometrische Verzerrung des Triplettzustandes beobachtet, was in erheblich höheren Triplettenergien resultiert. Dies ist an den Orbitalbildern der Triplettzustände (SOMO, *singly occupied molecular orbital*) in Abbildung 4.3 zu sehen. Im Grundzustand von **TTaz** sind die Phenylringe am N1 und am C5 zueinander verdreht, wodurch keine Konjugation über die Phenylringe stattfinden kann. Um den 1. und 2. Triplettzustand (SOMO 1 und SOMO 2) zu stabilisieren, erfolgt deshalb eine Verzerrung der Molekülgeometrie. Hier befinden sich die beiden Phenylringe am N1 und am C5 in einer Ebene und ermöglichen dadurch eine Verteilung der Elektronendichte des Triplettzustandes über das komplette System. Im Gegensatz dazu nutzen die

Triplettzustände des **DBFTaz** und **DBFTazC** die zusätzliche Delokalisation, die durch die ergänzenden Carbazol- und Dibenzofuraneinheiten zur Verfügung stehen. Es ist somit keine geometrische Verzerrung im angeregten Zustand nötig, die die Triplettenergie senken würde.

Triazole sind aufgrund ihres elektronendefizitären Charakters Elektronenleiter. Um ein bipolares Matrixmaterial zu erzielen, wurde deshalb eine lochleitende Carbazoleinheit in 8-Stellung des Dibenzofurans in **DBFTazC** eingeführt. Der Heteroaromat Dibenzofuran soll dabei die Konjugation zwischen der Carbazol- und der Triazoleinheit verringern, wodurch eine hohe Triplettenergie erzielt wird. Das Dibenzofuran besitzt einzeln betrachtet schon eine geringe Konjugation, was sich in einer Triplettenergie von 3,1 eV widerspiegelt.^[151] Die hohe Triplettenergie von 2,89 eV für **DBFTazC** aus den DFT-Berechnungen bestätigen diese Annahme.

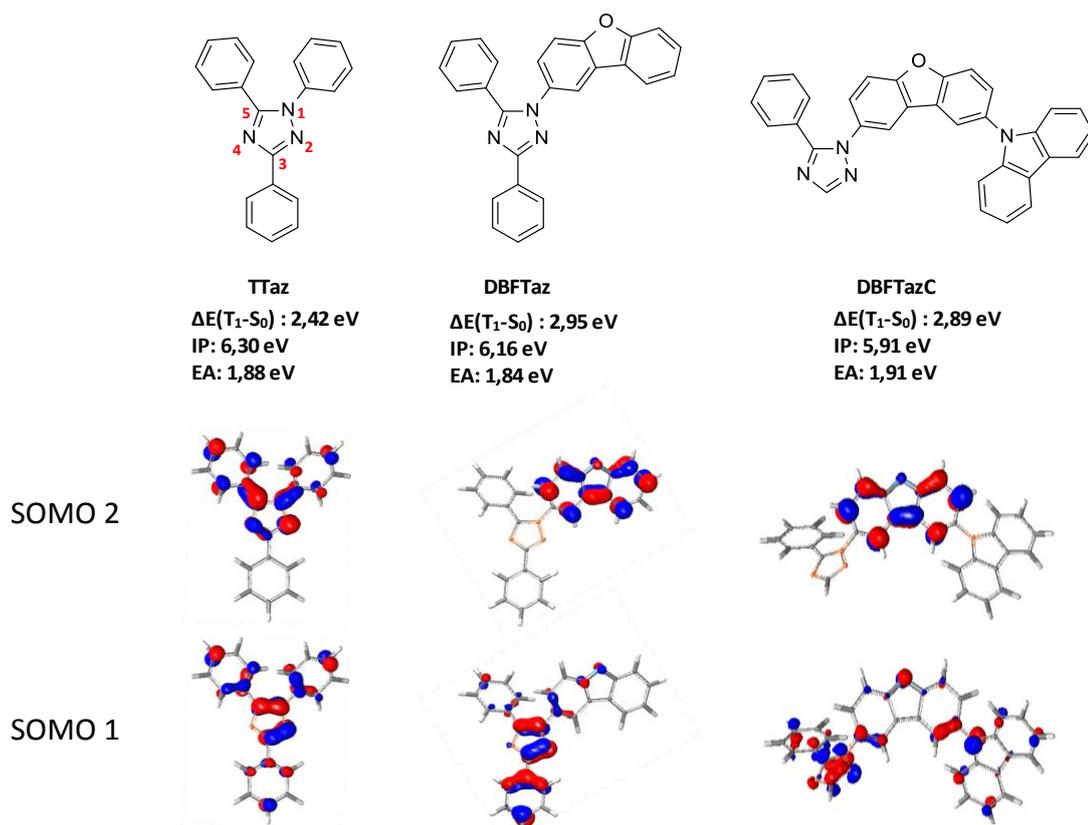


Abbildung 4.3: Oben: Chemische Strukturen und Triplett-, HOMO- und LUMO-Berechnungen der drei 1H-1,2,4-Triazole 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol **TTaz**, 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **DBFTaz** und 1-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-5-phenyl-1,2,4-triazol **DBFTazC**. Unten: DFT-berechnete Elektronendichteverteilung des 1. und 2. Triplettzustandes von **TTaz**, **DBFTaz** und **DBFTazC**.

Weiterhin wurden zum direkten Vergleich der Materialien die analogen Verbindungen der 3,4,5-substituierten 1,2,4-Triazole synthetisiert, die am N4-Stickstoff die Carbazol- und Dibenzofuraneinheiten aufweisen (Abbildung 4.4).

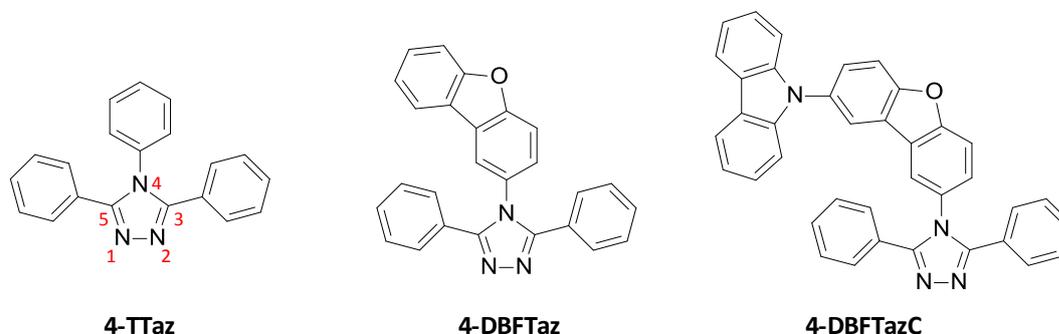


Abbildung 4.4: Chemische Strukturen der drei 4H-1,2,4-Triazole 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol **4-TTaz**, 4-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **4-DBFTaz** und 4-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **4-DBFTazC**.

Teile des Kapitels wurden als Forschungsergebnisse in *Proc. SPIE*^[152] veröffentlicht.

4.3 Synthese der Triazol-Matrixmaterialien

Die Synthese der 1,3,5- und 3,4,5-substituierten 1,2,4-Triazole erfolgte über verschiedene Syntheserouten, die in Abbildung 4.5 zusammengefasst sind.

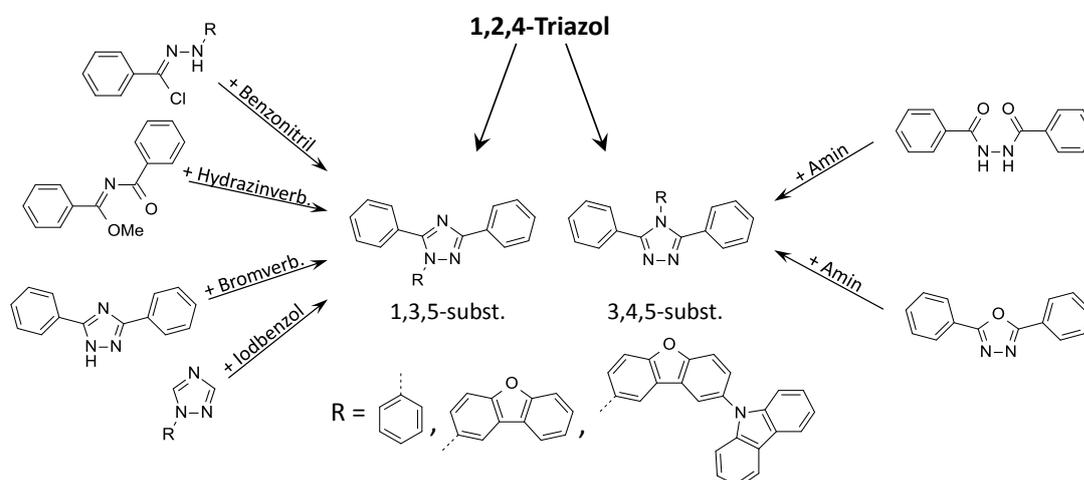


Abbildung 4.5: Übersicht über die unterschiedlichen Syntheserouten, die für die Synthese der 1,3,5- und 3,4,5-substituierten 1,2,4-Triazole verwendet wurden.

Um den Syntheseaufwand so gering wie möglich zu halten, wurden je nach Zugänglichkeit der Vorstufen unterschiedliche Syntheserouten für die Herstellung der substituierten Triazolverbindungen gewählt. Die Synthese des 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazols **TTaz** verlief über die Reaktion von Benzonitril mit N-Phenylbenz-

hydrazonylchlorid, da für die Vorstufe nur ein weiterer Syntheseschritt notwendig war. Für die Synthese des 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols **DBFTaz** wurde der Syntheseweg über die Umsetzung des 2-Hydrazinodibenzofurans mit N-Benzoylbenzimido-methylester gewählt. Um den aufwendigen Weg für die Herstellung der Hydrazinverbindung des 8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-Substituenten zu umgehen, wurden deshalb das 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol sowie das einfach Phenylsubstituierte 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-5-phenyl-1,2,4-triazol **DBFTazC** über die Ullmann-Kupplungen am Triazolkern hergestellt. Die Synthese der 3,4,5-substituierten 1,2,4-Triazole erfolgte durch die Umsetzung der Aminverbindungen der Substituenten mit N,N'-Dibenzoylhydrazin oder 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol zu **4-TTaz**, **4-DBFTaz** und **4-DBFTazC**.

Im Folgenden werden die Synthesen der einzelnen Triazolverbindungen inklusive der Vorstufen sowie die Reaktionsmechanismen beschrieben.

4.3.1 Synthese des 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazols **TTaz**

Die Synthese der Referenzverbindung 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol **TTaz** verlief über die Ringschlussreaktion von N-Phenylbenzhydrazonylchlorid **1** mit Benzonitril (Abbildung 4.6).^[153] Hierfür wurde zunächst Benzaldehyd mit Phenylhydrazin nach einer Vorschrift von Paulvannan^[154] umgesetzt, um das N-Phenylbenzhydrazonylchlorid **1** zu erhalten.

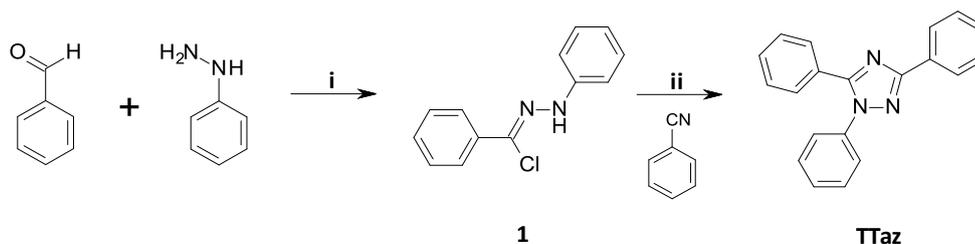


Abbildung 4.6: Syntheschema der Referenzverbindung **TTaz**. Reaktionsbedingungen: i) 1) Toluol, RT, 18 h; 2) N-Chlorsuccinimid, Dimethylsulfid, CH_2Cl_2 , -78°C , 90 min, 0°C , 2 h; ii) AlCl_3 , o-DCB, 130°C , 3 h;

Synthese des Hydrazonylchlorids **1**

Im ersten Schritt wird durch eine Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylhydrazin das N-Phenylbenzhydrazon gebildet, welches anschließend mit dem N-Chlorsuccinimid-Dimethylsulfid-Komplex, dem sog. Corey-Kim Reagens, zum N-Phenylbenzhydrazonylchlorid **1** umgesetzt wird (Abbildung 4.7). Das Corey-Kim Reagens ist eine sehr reaktive Spezies und liegt bei niedrigen Temperaturen stabil vor.

Es wird in situ durch Addition von Dimethylsulfid zu einer Lösung aus N-Chlorsuccinimid hergestellt und kann für die Halogenierung von Hydrazonen verwendet werden. Der vorgeschlagene Mechanismus von Patel *et al.*^[155] beinhaltet den nukleophilen Angriff des sauren N-H des Hydrazons auf das Sulfoniumion unter Eliminierung von Succinimid. Nach Abspaltung von Dimethylsulfid wird ein benzylisches Kation gebildet, das aufgrund des benachbarten Stickstoffs wahrscheinlich sehr stabil ist. Das Gegenanion, Cl^- , greift das Kation nukleophil an und nach Tautomerisierung wird das N-Phenylbenzhydrazonylchlorid **1** erhalten.

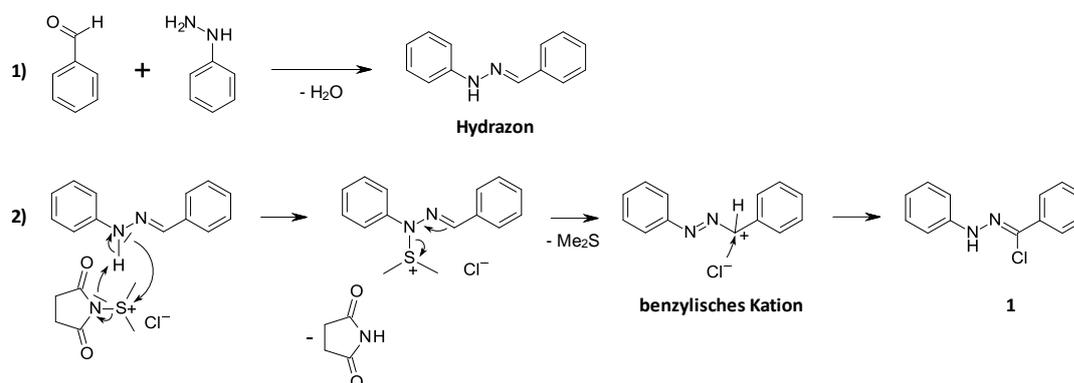


Abbildung 4.7: Mechanismus für die Bildung des Hydrazonylchlorids **1** durch Kondensation von Benzaldehyd mit Phenylhydrazin zum Hydrazon und darauf folgender Umsetzung mit dem Corey-Kim Reagens.

Nach Aufreinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie betrug die Ausbeute 70%.

Ringschluss zum TTaz

Die Synthese des **TTaz** wurde nach einer Vorschrift von Conde *et al.*^[153] durchgeführt. Durch Zugabe der Lewisäure AlCl_3 bildet sich mit dem Hydrazonylchlorid **1** ein Nitrilium-Salz aus, welches mit Benzonitril ein zweites Nitrilium-Salz bildet und abschließend zum **TTaz** zyklisiert.

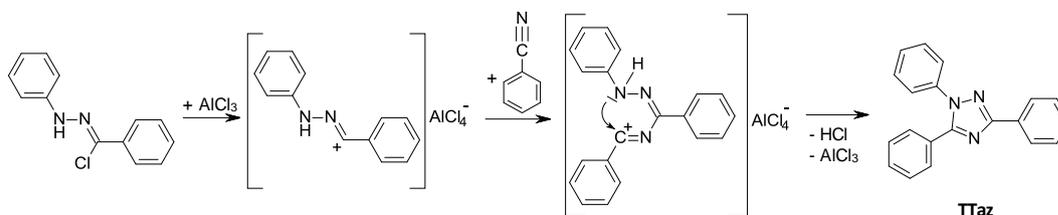


Abbildung 4.8: Mechanismus der Ringschlussreaktion zum **TTaz**.

Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte über Säulenchromatographie. Durch Verwendung des Eduktes Benzonitril anstatt o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel könnte die erzielte Ausbeute von 29% sicher noch gesteigert werden. Abschließend wurde das Produkt über Zonensublimation aufgereinigt.

4.3.2 Synthese des 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols DBFTaz

Die Synthese des 1H-1,2,4-Triazols **DBFTaz** erfolgte über die Ringschlussreaktion zwischen dem N-Benzoylbenzimidomethylester **3** und 2-Hydrazinodibenzofuran **7** (Abbildung 4.9). Ausgehend von Benzonitril wurde durch die Reaktion mit Methanol und Chlorwasserstoff das Benzimidomethylester Hydrochlorid **2** erhalten, das anschließend mit Benzoylchlorid zum N-Benzoylbenzimidomethylester **3** umgesetzt wurde. Die Synthese des 2-Hydrazinodibenzofurans **7** gelang über fünf Stufen. Im ersten Schritt wurde durch eine Williamson-Veretherung aus 4-Chlornitrobenzol und 2-Bromphenol 1-Brom-2-(4-nitrophenoxy)-benzol **4** gewonnen, welches danach durch eine Palladium-katalysierte, intramolekulare Aryl-Aryl-Zyklisierung das 2-Nitrodibenzofuran **5** lieferte. Dieses wurde anschließend mit Hydrazinhydrat und Palladium auf Kohlenstoff zu 2-Aminodibenzofuran **6** reduziert. 2-Hydrazinodibenzofuran **7** wurde durch die Diazotierung des Amins **6** und darauf folgender Reduktion mit Zinnchlorid hergestellt. Die abschließende Ringschlussreaktion zum 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **DBFTaz** wurde durch Rühren des 2-Hydrazinodibenzofurans **7** und des N-Benzoylbenzimidomethylester **3** in der Siedehitze von Toluol erreicht.

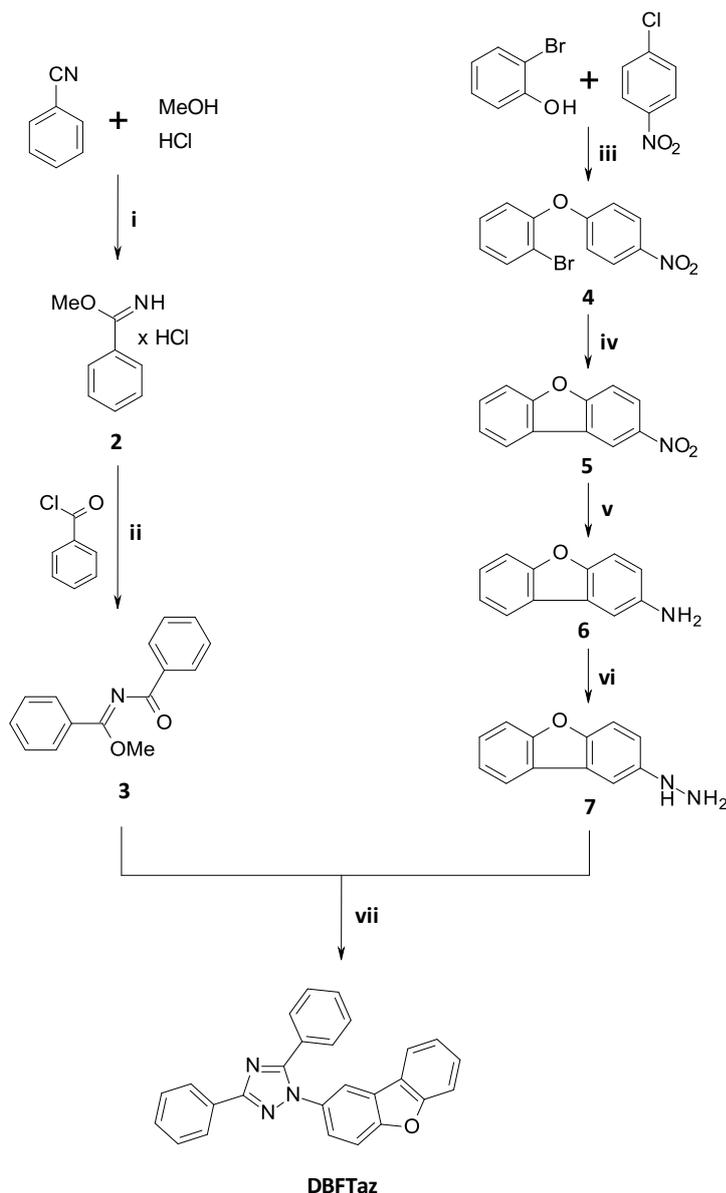


Abbildung 4.9: Syntheschema des Matrixmaterials DBFTaz. Reaktionsbedingungen: i) CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; ii) NEt_3 , Toluol, RT, 21 h; iii) K_2CO_3 , DMF, Rückfluss, 6 h; iv) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 , DMF, Rückfluss, 3 h; v) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, Pd/C, THF, Rückfluss, 18 h; vi) 1) HCl , NaNO_2 , H_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min; 2) HCl , $\text{SnCl}_2 \times 2\text{ H}_2\text{O}$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; vii) Toluol, Rückfluss, 6 d.

Pinner-Reaktion zum Benzimidomethylester Hydrochlorid 2

In einer Pinner-Reaktion wurde Benzonitril mit wasserfreiem HCl-Gas und Methanol in Dichlormethan umgesetzt.^[156] Die Aktivierung des Nitrils erfolgt durch wasserfreien Chlorwasserstoff unter Bildung des Nitrilium-Kations. Dieses wird anschließend durch den Alkohol angegriffen und nach einem intramolekularen Protonentransfer wird das Pinner-Salz **2** gebildet (Abbildung 4.10).

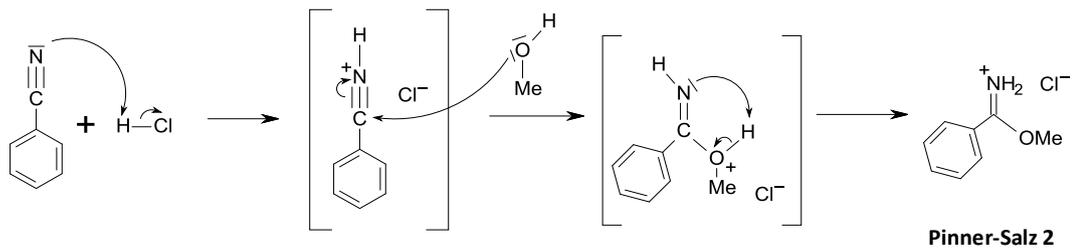


Abbildung 4.10: Mechanismus der Pinner-Reaktion zur Bildung des Pinner-Salzes Benzimidomethylester Hydrochlorid **2**.

Die Reaktion fand unter wasserfreien Bedingungen statt, da als Konkurrenzreaktionen die Hydrolyse zu Amiden und Carbonsäuren auftritt. Nach Abfiltrieren der Kristalle aus der Reaktionslösung und Waschen mit wasserfreiem Diethylether wurde das Benzimidomethylester Hydrochlorid **2** in einer Ausbeute von 91% erhalten. Die Lagerung des Produktes erfolgte in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgas, da das Imidat-Hydrochlorid **2** leicht mit Luftfeuchtigkeit zum Benzoesäuremethylester hydrolysieren kann.

Acylierung zum N-Benzoylbenzimidomethylester **3**

Die Acylierung des Benzimidomethylester Hydrochlorids **2** mit Benzoesäurechlorid erfolgte in Anwesenheit von Triethylamin als Base analog einer Vorschrift von Kupfer *et al.*^[157] Die präparative Schwierigkeit liegt in der Empfindlichkeit der freien =NH-Gruppe gegenüber Wasser, die bei der Deprotonierung mit wässrigen Basen freigesetzt wird. Aus diesem Grund wurde als Edukt das wesentlich stabilere Hydrochlorid-Salz **2** verwendet. Es wird angenommen, dass bei der Verwendung von NEt_3 als Hilfsbase die freie =NH-Gruppe in situ hergestellt wird und sofort vom Acylierungsreagenz abgefangen wird.^[157] Durch eine nukleophile Substitution wird schließlich der N-Benzoylbenzimidomethylester **3** erhalten (Abbildung 4.11).

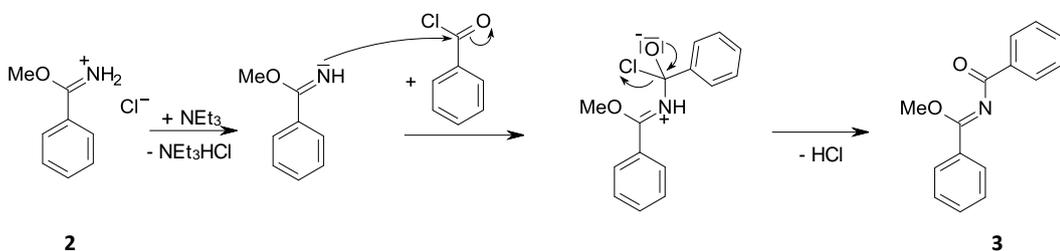


Abbildung 4.11: Mechanismus der Acylierung des Pinner-Salzes **2** zum N-Benzoylbenzimidomethylester **3** in Anwesenheit von Triethylamin als Base.

Nach der Aufnahme des N-Benzoylbenzimidomethylester **3** in heißem Hexan wurde der Triethylammoniumchlorid-Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zurück blieb ein oranges Öl, das nach mehreren Tagen als weiße Kristalle auskristallisierte. Die Ausbeute betrug 83%. Auch dieses Produkt muss unter wasserfreien Bedingungen gelagert werden, da es sonst zu einer hydrolytischen Spaltung der Iminogruppe unter Bildung des Benzamids und des Benzoessäuremethylesters oder der Etherbindung unter Bildung des N-Benzoylbenzamids kommen kann (Abbildung 4.12).^[158]

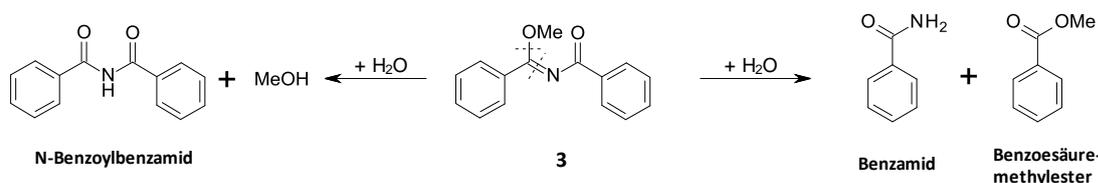


Abbildung 4.12: Hydrolytische Spaltung des N-Benzoylbenzimidomethylesters **3**.

Williamson-Veretherung zum 1-Brom-2-(4-nitrophenoxy)-benzol **4**

Die Synthese des 2-Nitrodibenzofurans **5** geschah in einer Tandemreaktion nach Xu und Fan.^[159] Im ersten Schritt wurde durch eine Williamson-Ethersynthese das 1-Brom-2-(4-nitrophenoxy)-benzol **4** aus 2-Bromphenol und 4-Chlornitrobenzol hergestellt. Durch die Verwendung von Kaliumcarbonat als Base wird zunächst das Phenolat gebildet, das anschließend durch eine nukleophile aromatische Substitution S_NAr die Etherbindung formt (Abbildung 4.13).

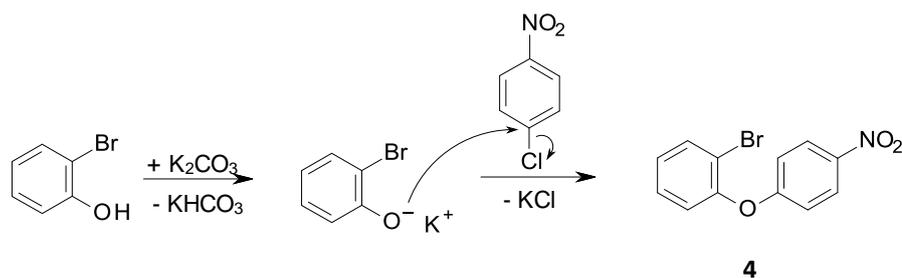


Abbildung 4.13: Mechanismus der Williamson-Ethersynthese aus 2-Bromphenol und 4-Chlornitrobenzol zum 1-Brom-2-(4-nitrophenoxy)-benzol **4**.

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Bei vollständigem Umsatz der Edukte wurde ohne Aufarbeitung durch Zugabe des Katalysatorsystems zum Reaktionsgemisch die Aryl-Aryl-Kupplung vollzogen.

Aryl-Aryl-Kupplung zum 2-Nitrodibenzofuran 5

Das 2-Nitrodibenzofuran **5** wurde ausgehend vom 1-Brom-2-(4-nitrophenoxy)-benzol **4** durch eine intramolekulare Palladium-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion erhalten. Durch Zugabe des Katalysatorsystems, bestehend aus Pd(OAc)₂ und PPh₃ als Ligand, zum Reaktionsgemisch der Williamson-Ethersynthese wird eine C(sp₂)-C(sp₂)-Bindungsbildung erreicht. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 4.14 gezeigt.

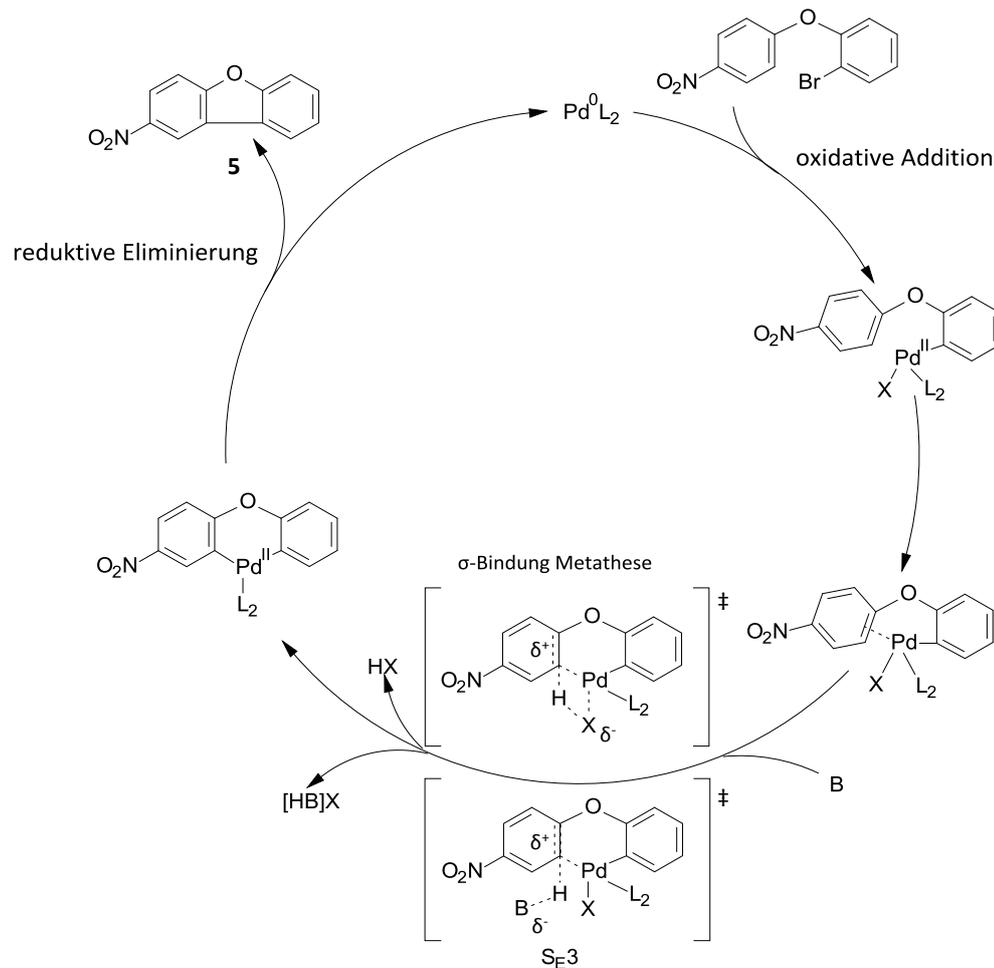


Abbildung 4.14: Mechanismus der Palladium-katalysierten intramolekularen Aryl-Aryl-Kupplung.

Zuerst wird in situ die Palladium(0)-Spezies gebildet. Durch oxidative Addition des Arylhalogenids an den Pd(0)-Komplex wird der Katalysezyklus initiiert. Anschließend erfolgt eine Koordinierung des Pd(II)-Komplexes an die Doppelbindung des Arens und die Bildung eines Übergangszustandes durch einen elektrophilen Angriff des Pd(II)-Komplexes. Für die Struktur des Übergangszustandes werden in der Literatur^[160] zwei Vorschläge gemacht. Der erste beinhaltet den C-H-Bindungsbruch durch einen σ-Bindungs Metathesemechanismus, bei dem ein Ligand des Palladiummetalls als Base

für die Deprotonierung dient. Im zweiten Übergangszustand wird während der Bildung der Palladium-Kohlenstoff-Bindung durch eine externe Base das Aren in einem S_E3 -Prozess deprotoniert. Als externe Base dient in unserem System Kaliumcarbonat, welches schon für die Williamson-Ethersynthese im Reaktionsgemisch vorliegt. Im letzten Schritt wird durch eine reduktive Eliminierung der reaktive Pd(0)-Komplex zurückgewonnen.

Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie konnte eine Ausbeute von 99% für beide Reaktionsschritte der Tandemreaktion erzielt werden.

Reduktion zum 2-Aminodibenzofuran 6

Die Umsetzung des 2-Nitrodibenzofurans **5** zum 2-Aminodibenzofuran **6** erfolgte durch eine katalytische Reduktion mit Hydrazinhydrat in Anwesenheit von Palladium auf Kohlenstoff (Dotierung 10%) als Katalysator. Die Reaktion beruht auf einem Redoxprozess mit den Palladiumatomen auf der katalytischen Oberfläche. Kommt ein Hydrazinhydrat in Kontakt mit dem Katalysator, so wird es zu molekularem Stickstoff oxidiert und das Palladium(II) zu Palladium(0) reduziert. Durch Übertragen der im Pd(0) gespeicherten Elektronen auf die Nitrogruppe wird diese zur Nitrosoverbindung reduziert (Abbildung 4.15).

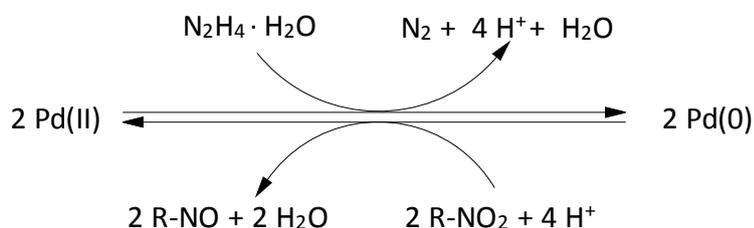


Abbildung 4.15: Redoxprozess bei der katalytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Nitrosoverbindungen mit Palladium.

Die Reduktion der Nitrosoverbindung zum Amin kann ohne aktiven Einfluss des Katalysators ablaufen. Die elektrophile Nitrosogruppe wird vom Hydrazin angegriffen und bildet nach der Abspaltung von Wasser eine thermisch instabile Triazenverbindung. Die thermische Zersetzung erfolgt durch eine Tautomerisierung, gefolgt von einer Stickstoff-Freisetzung, wobei die Aminverbindung **6** als Reaktionsprodukt erhalten wird (Abbildung 4.16).

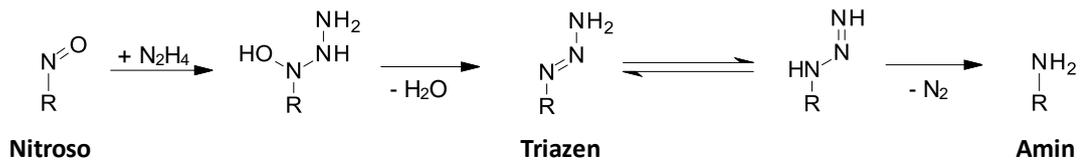


Abbildung 4.16: Reduktion der Nitrosogruppe zur Aminverbindung.

Nach Aufarbeitung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie wurde das 2-Aminodibenzofuran **6** in einer Ausbeute von 90% erhalten.

Diazotierung und Reduktion zum 2-Hydrazinodibenzofuran **7**

Die Synthese des 2-Hydrazinodibenzofurans **7** wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift für Arylhydrazine aus Arylaminen nach Hunsberger *et al.*^[161] durchgeführt. Im ersten Schritt erfolgt eine Diazotierung, die zur Bildung des Diazoniumkations führt. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Die salpetrige Säure, die in situ aus Natriumnitrit und einer Mineralsäure entsteht, wird zunächst protoniert und bildet ein reaktives Reagenz. Im Falle von Salzsäure erhält man als reaktives Reagenz Nitrosylchlorid, das in stark saurer Lösung auch als Nitrosylkation vorliegen kann. Durch Angriff des elektrophilen Nitrosylchlorids auf das aromatische Amin und anschließender Deprotonierung wird das Nitrosamin erhalten, das zum Diazohydroxid tautomerisiert. Protonierung und Abspaltung von Wasser führt schließlich zum Diazoniumkation. Wässrige Lösungen von Aryldiazoniumionen sind aufgrund der Resonanzstabilisierung durch den aromatischen Ring unter Eiskühlung stabil. Überschüssiges Nitrit wurde durch Zugabe einer geringen Menge an Amidosulfonsäure zersört.

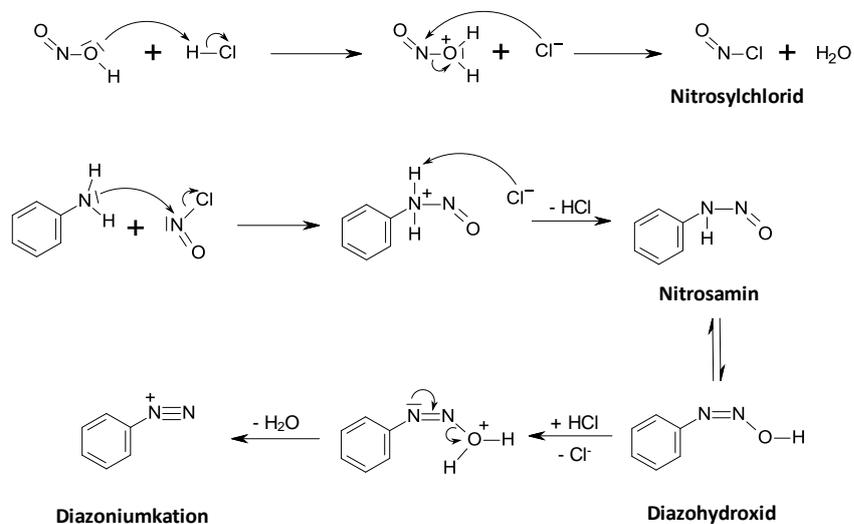
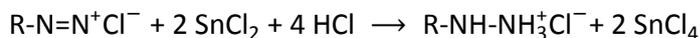


Abbildung 4.17: Mechanismus der Diazotierung von Arylaminen.

Im nächsten Schritt wird durch Zugabe von Zinnchlorid-Dihydrat die Diazoniumverbindung in Anwesenheit von Salzsäure zum Hydrazin reduziert. Die Redoxreaktion entspricht folgender Gleichung:



Bei der Reduktion zum 2-Hydrazinodibenzofuran **7** entstand das Zinn-Doppelsalz der Hydrazinverbindung (Abbildung 4.18). Mit einer Natriumhydroxid-Lösung wurde die Lösung basisch gemacht und das frei gesetzte Hydrazin mit EtOAc extrahiert. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde das 2-Hydrazinodibenzofuran **7** in einer Ausbeute von 89% erzielt.

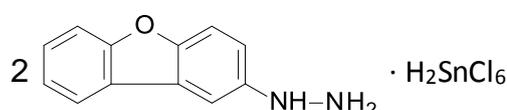


Abbildung 4.18: Zinn-Doppelsalz von 2-Hydrazinodibenzofuran.

Ringschluss zum DBFTaz

Die Umsetzung des N-Benzoylbenzimidomethylesters **3** mit 2-Hydrazinodibenzofuran **7** in einer Ringschlussreaktion unter Bildung von 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **DBFTaz** als Produkt wurde analog der Vorschrift von Perez *et al.*^[162] durchgeführt. Aufgrund des bis-elektrophilen Charakters des N-Benzoylbenzimidomethylesters ist ein zweifacher nukleophiler Angriff des Hydrazins möglich. Zuerst greift die basischere, primäre Aminendgruppe des Hydrazins unter Substitution der Methoxygruppe am Imidoesterkohlenstoff an und bildet die offene Zwischenstufe. Anschließend erfolgt durch einen weiteren nukleophilen Angriff der sekundären Amingruppe des Hydrazins auf den Carbonylkohlenstoff die Heterozyklisierung. Durch Abspaltung von Wasser entsteht schließlich das 1,2,4-Triazol **DBFTaz** (Abbildung 4.19).

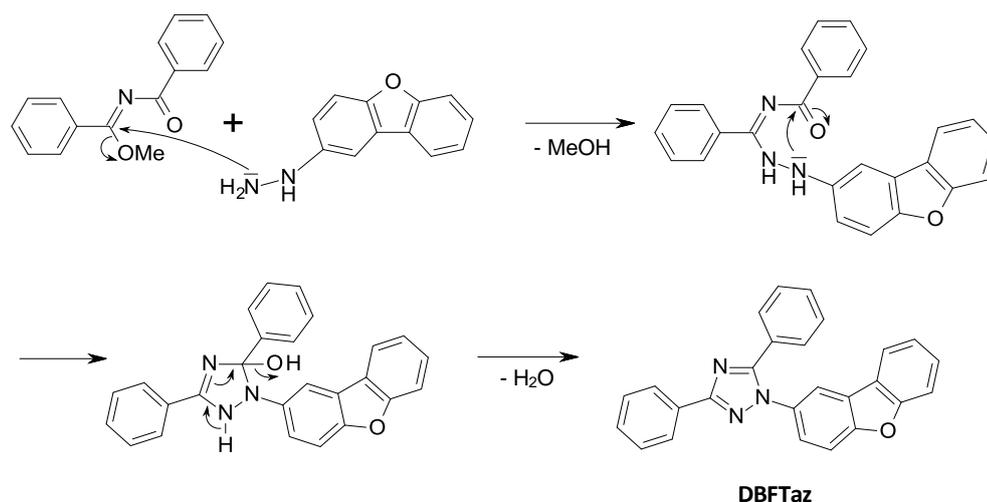


Abbildung 4.19: Mechanismus der Ringschlussreaktion zwischen N-Benzoylbenzimidomethylester **3** und 2-Hydrazinodibenzofuran **7** zum 1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **DBFTaz**.

Die Reaktion wurde in trockenem Toluol und mit einem Soxhletaufsatz, dessen Extraktionshülse mit einem Molekularsieb mit Porengröße 4 Å gefüllt ist, durchgeführt. Das während der Reaktion entstandene Wasser wurde durch das Molekularsieb gebunden, damit eine Hydrolyse des Eduktes N-Benzoylbenzimidomethylester **3** (siehe Abbildung 4.12) verhindert wird.

Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie und durch Umkristallisation in Acetonitril. Um eine hohe Reinheit zu gewährleisten, wurde **DBFTaz** zusätzlich im Zonenofen sublimiert. Die Ausbeute der Ringschlussreaktion zum **DBFTaz** betrug 33%.

4.3.3 Synthese des 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazols **10**

Für die Synthese des 8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran substituierten Triazols **10** wurde ein alternativer Syntheseweg eingeschlagen, der weniger Syntheseschritte als die Route über den Ringschluss mit der Hydrazinverbindung umfasst (Abbildung 4.20). Bei diesem Syntheseweg wurde zunächst in einer Ringschlussreaktion unter Eliminierung von Wasser aus Benzoesäurehydrazin und Benzonitril 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** hergestellt. Bei Versuchen, das 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** durch eine Suzuki-Kupplung zwischen 3,5-Dibrom-1H-1,2,4-triazol und zwei äquivalenten Benzolboronsäure zu synthetisieren, konnte auch durch Variation des Katalysatorsystems lediglich eine maximale Ausbeute von 15% erzielt werden. Anschließend wurde mittels

einer Ullmann-Kupplung das 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** mit der Triazolverbindung **8** zum 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol **10** umgesetzt.

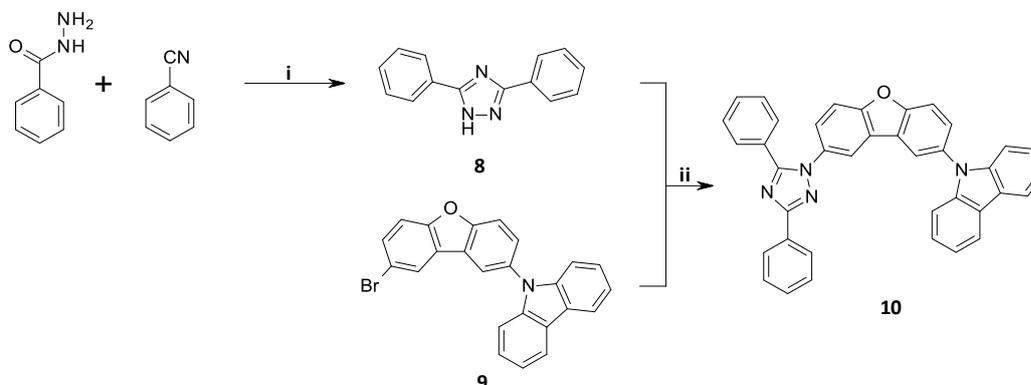


Abbildung 4.20: Syntheschema des Matrixmaterials **10**. Reaktionsbedingungen: i) Rückfluss, 40 h; ii) 1) n-BuLi, RT, 30 min; 2) CuI, Ligand, Cs_2CO_3 , DMAc, Rückfluss, 96 h.

Ringschlussreaktion zum 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8**

Durch Umsetzung von Benzoesäurehydrazid mit Benzonitril wurde in einer Zyklisierungsreaktion das 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** nach Vlahakis *et al.*^[163] hergestellt. Zunächst wird durch einen nukleophilen Angriff der primären Amingruppe des Hydrazids am Nitrilkohlenstoff die offene Zwischenstufe gebildet. Durch einen nukleophilen Angriff des entstandenen Imins auf den Carbonylkohlenstoff entsteht der Triazolheterozyklus, der abschließend unter Wasserabspaltung das 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** bildet (Abbildung 4.21).

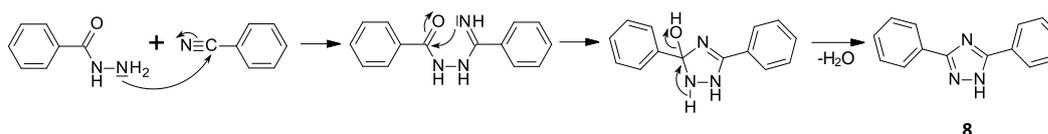


Abbildung 4.21: Mechanismus der Ringschlussreaktion zwischen Benzoesäurehydrazid und Benzonitril zum 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8**.

Als Lösungsmittel wurde das Edukt Benzonitril verwendet und das in der Reaktion entstandene Wasser über einen Wasserabscheider aufgefangen. Nach Umkristallisation in Isopropanol wurde das 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** in einer Ausbeute von 60% erhalten.

Ullmann-Kupplung zum 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol **10**

In einer Ullmann-Reaktion wurde die Halogenverbindung 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** mit dem 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** zum 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol **10** gekuppelt. Der Reaktionsmechanismus der kupferkatalysierte Ullmann-Kupplung ist noch nicht vollständig geklärt, läuft aber wahrscheinlich über eine der beiden Pfade in Abbildung 4.22 ab.^[164,165]

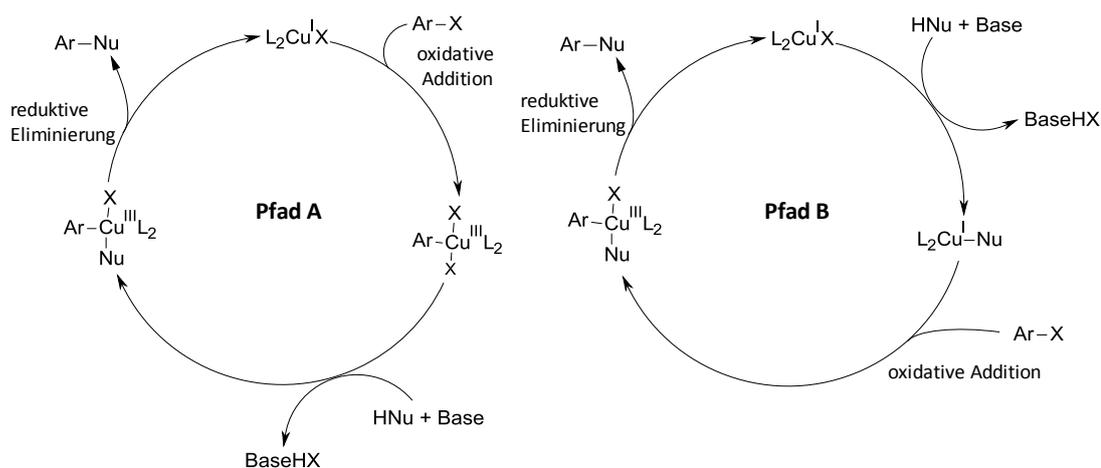


Abbildung 4.22: Kupferkatalysierte Zyklen bei der Reaktion von Nucleophilen (Nu) mit Arylhalogeniden (Ar-X) bei der Ullmann-Kupplung.

In Pfad A wird zunächst das Arylhalogenid durch eine oxidative Addition an den aktiven Kupferkatalysator angeknüpft. Durch eine nucleophile Substitution wird das Nucleophil an den Kupferkomplex addiert und im abschließenden Schritt wird durch eine reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes $Ar-Nu$ der Katalysator zurückgebildet. Im Gegensatz dazu wird im Pfad B zunächst das Nucleophil an das Cu^I unter Basenkatalyse addiert. Durch oxidative Addition des Arylhalogenids entsteht ein Cu^{III} -Komplex, indem sich das Kupferatom in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung einschleibt. Abschließend entsteht durch eine reduktive Eliminierung das Kupplungsprodukt und das Kupferkatalysatorsystem L_2CuX wird zurückgewonnen. Monnier und Taillefer^[164] nehmen dabei an, dass Pfad B der wahrscheinlichere Fall ist.

In der von mir betreuten Bachelorarbeit von Martin Meyer wurden die besten Reaktionsbedingungen für die Ullmann-Kupplung an der Modellverbindung **TTaz** bei der Reaktion von 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** mit Brombenzol untersucht. Getestet wurden eine Variation des Lösungsmittels und der Base, sowie die Zugabe eines

Liganden, der den Kupferkatalysator chelatieren soll. Der Einfluss des Lösungsmittels und der Base liegt vermutlich darin, dass sie an das aktive Kupferzentrum koordinieren und somit die Reaktion unterstützen.^[164] Als Solvens wurden die hochsiedenden Lösemittel DMSO und DMAc untersucht. Dabei fiel die Wahl auf DMAc, da sich DMSO bei Temperaturen von 160 °C teilweise zersetzt hat, was sich durch einen stechenden Geruch bemerkbar gemacht hatte. Cäsiumcarbonat erwies sich im Vergleich mit Kaliumcarbonat als die bessere Base, weil es die größere Löslichkeit in organischen Lösemitteln besitzt.^[166] Jedoch konnten in den „ligandfreien“ Systemen nur Ausbeuten im Bereich von 1% bis 4% erzielt werden. Im nächsten Versuch wurde durch den vierzähligen Chelatliganden *rac-trans*-N,N'-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2-diaminocyclohexan (Abbildung 4.23) das Kupferzentrum komplexiert. Der Ligand erhöht einerseits die Löslichkeit des Kupferzentrums und bewirkt durch den elektronischen Einfluss eine Erhöhung der Reaktivität des Kupferkatalysators. Die koordinative Bindung über den Imin-Stickstoff unterstützt die nukleophile Substitution, indem er aus dem Kupferzentrum Elektronendichte zieht. Der Pyridin-Stickstoff erhöht die Elektronendichte im Kupfer und begünstigt dadurch die oxidative Addition.^[164] Die Kombination der elektronenziehenden und elektronenschiebenden Gruppen macht den Liganden für den Einsatz in der Ullmann-Kupplung ideal.

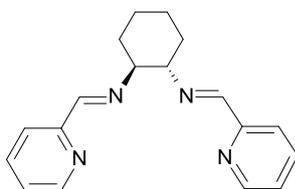


Abbildung 4.23: Strukturformel des Liganden *rac-trans*-N,N'-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2-diaminocyclohexan für den Kupferkatalysator der Ullmann-Kupplung.

Mit der Verwendung des Liganden konnte die Ausbeute auf 7% gesteigert werden. Die geringen Umsätze beruhen wahrscheinlich auf der Reaktionsträgheit des Eduktes 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazols **8**, da bei einer Ullmann-Kupplung des unsubstituierten 1H-1,2,4-Triazols mit Iodobenzol eine hohe Ausbeute von 94% erzielt werden konnte. Um die Nukleophilie des Eduktes **8** zu erhöhen, wurde es deshalb vor der Ullmann-Kupplung mit *n*-Buthyllithium umgesetzt. Das entstandene Nukleophil sollte bedeutend nukleophiler sein und die Lithium-Stickstoff-Bindung bereits ionischen Charakter besitzen. Alternativ kann die nukleophile Substitution in diesem Fall als

Transmetallierung zum edleren Kupfer angesehen werden. Die Erhöhung der Reaktivität von 1H-1,2,4-Triazolen durch Umsetzung mit Alkalimetallen wird auch von Ley und Thomas^[167] beschrieben. Mit dieser Anpassung des Systems konnte eine Verbesserung der Ausbeute auf 12% erreicht werden.

Die nun ermittelten Reaktionsbedingungen wurden auf die Synthese des Matrixmaterials **10** übertragen. Durch Umsetzung von 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** mit n-BuLi in DMAc wurde zunächst die lithiumorganische Verbindung als Nukleophil erhalten, das anschließend zu einem Gemisch aus 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9**, Kupferiodid, Ligand und Cs₂CO₃ in DMAc zugetropft wurde.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Säulenchromatographie und ergab eine Ausbeute von 3%, das auf die geringe Reaktivität des Eduktes **8** zurückgeführt werden kann.

4.3.4 Synthese des 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-5-phenyl-1,2,4-triazols DBFTazC

Da bei der Synthese des Matrixmaterials **10** nur geringe Mengen entstanden, wurde eine weitere Anpassung der Syntheseroute vorgenommen (Abbildung 4.24). In dieser wurde beginnend vom 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** zunächst das unsubstituierte 1H-1,2,4-Triazol mittels Ullmann-Reaktion gekuppelt und danach mit Hilfe einer modifizierten Ullmann-Kupplung der Triazolkern mit Iodbenzol aryliert. Der Vorteil dieser Route liegt in der Variabilität der Substituenten, die erst im letzten Schritt am Triazol angebracht werden, so dass die Verbindung **13** als Grundbaustein für verschiedene Matrixmaterialien dienen könnte. Die Arylierung erfolgte allerdings nur in 5-Position des Triazols zum 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-5-phenyl-1,2,4-triazol **DBFTazC**, eine zweite Phenylsubstitution am C-3 konnte nicht beobachtet werden. Der Synthesebaustein 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** wurde ausgehend vom Dibenzofuran über drei Stufen hergestellt. 2-Bromdibenzofuran wurde durch Bromierung von Dibenzofuran mit einem äquivalent Brom erhalten. Nach der Iodierung mit Iod/Iodsäure zum 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12** erfolgte die selektive Ullmann-Kupplung mit Carbazol zum 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9**.

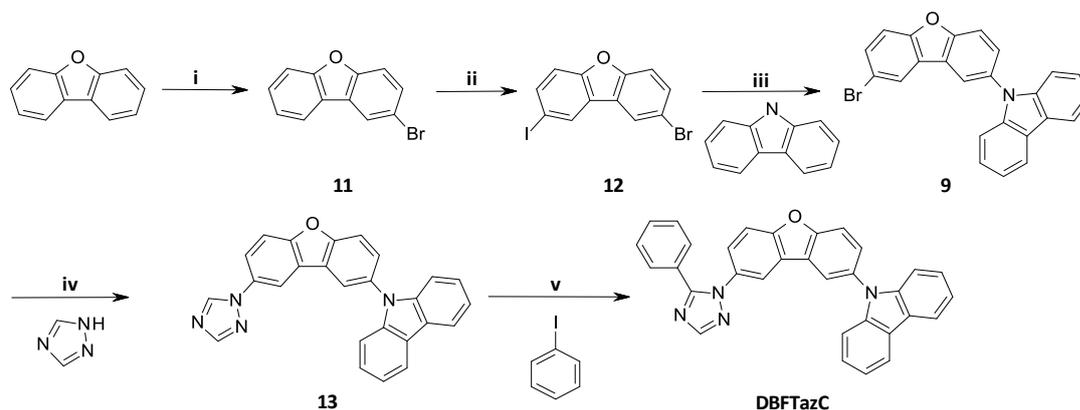


Abbildung 4.24: Syntheschema des Matrixmaterials **DBFTazC**. Reaktionsbedingungen: i) Br_2 , CHCl_3 , 5°C , 5 h; ii) I_2 , HIO_3 , H_2SO_4 , H_2O , CHCl_3 , AcOH , 70°C , 3 h; iii) Cu , K_2CO_3 , DMAC , Rückfluss, 24 h; iv) CuI , Cs_2CO_3 , DMF , 140°C , 46 h; v) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, CuI , Cs_2CO_3 , DMF , Rückfluss, 24 h.

Bromierung zum 2-Bromdibenzofuran **11**

Die Bromierung von Dibenzofuran zum 2-Bromdibenzofuran **11** erfolgte durch eine elektrophile aromatische Substitution mit Brom. In direkter Nähe des π -Elektronensystems des Aromaten kommt es zu einer Polarisierung des Brom-Moleküls. Durch einen elektrophilen Angriff des partial positiv geladenen Brom-Atoms auf das aromatische System kommt es zur Abspaltung des Bromidanions und zur Ausbildung eines mesomeriestabilisierten σ -Komplexes. Der Sauerstoff des Dibenzofurans dirigiert dabei die Bromierung zu sich in para-Stellung. Mit der Abspaltung des Protons unter Freisetzung von Bromwasserstoff wird das aromatische System wiederhergestellt und man erhält 2-Bromdibenzofuran **11** als Produkt (Abbildung 4.25).

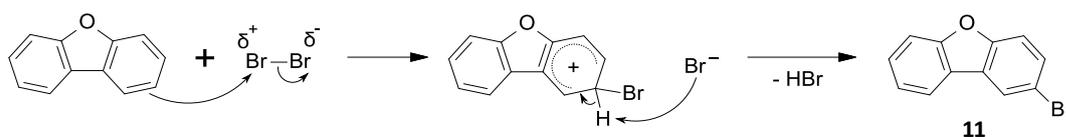


Abbildung 4.25: Mechanismus der Bromierung von Dibenzofuran zum 2-Bromdibenzofuran **11**.

Die Bromierung wurde bei niedrigen Temperaturen (5°C) und ohne Zugabe einer Lewisäure als Katalysator durchgeführt, um den Anteil an dibromierter Verbindung (2,8-Dibromdibenzofuran) gering zu halten. Das Produkt wurde durch Zugabe von Methanol zur Reaktionslösung ausgefällt und anschließend abfiltriert. Durch eine Gaschromatographie-Analyse zeigte sich eine Reinheit von 95%, wobei 3% der Dibromverbindung entsprechen. Die Ausbeute von 2-Bromdibenzofuran **11** betrug 65%.

Iodierung zum 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12**

Die Iodierung zum 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12** geschah durch eine elektrophile aromatische Substitution des 2-Bromdibenzofurans **11** mit Iod/Iodsäure. Da Iod ein relativ schwaches Elektrophil ist, ist eine Aktivierung mit Iodsäure im sauren Milieu erforderlich, wobei eine Oxidation zum stärkeren Elektrophil I_3^+ stattfindet.^[168] Um die Löslichkeit des Oxidationsmittels HIO_3 zu gewährleisten, wird zu der als Lösungsmittel verwendeten Essigsäure etwas Wasser hinzugegeben. Die Reaktion wird durch Mineralsäuren katalysiert, hierfür eignet sich besonders Schwefelsäure.^[169] Die Zugabe von Chloroform ermöglicht das Iod in der Reaktionsmischung zu halten.

Nach der Bildung des I_3^+ aus Iod und Iodsäure erfolgt der elektrophile Angriff in 8-Stellung des 2-Bromdibenzofurans, da dort die höchste Elektronendichte vorliegt. Der gebildete σ -Komplex wird durch Mesomerie stabilisiert und nach Deprotonierung wird das 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12** erhalten (Abbildung 4.26).

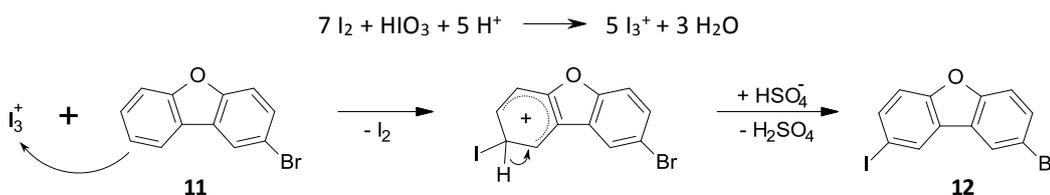


Abbildung 4.26: Mechanismus der Iodierung zum 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12**.

Das Produkt fiel direkt bei der Umsetzung zum 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12** während des Rührens der Reaktionslösung bei 70 °C aus. Nach Abkühlen des Gemisches auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert und mit wenig Essigsäure gewaschen, um noch nicht umgesetztes Edukt sowie Iod zu entfernen. Man erhielt 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12** als weißen Feststoff in 91% Ausbeute.

Ullmann-Kupplung zum 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9**

Das Carbazol wurde durch eine Ullmann-Reaktion an das 2-Brom-8-ioddibenzofuran **12** gekuppelt. Als Katalysatorsystem wurde elementares Kupfer und Kaliumcarbonat als Base gewählt. Der katalytische Zyklus der Ullmann-Kupplung ist in Abbildung 4.22 gezeigt. Nach Aufarbeitung über Säulenchromatographie konnte das 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** in einer Ausbeute von 56% erhalten werden. Neben dem einfach substituierten Produkt **9** konnte auch das zweifach Carbazolsubstituierte Dibenzofuran als Nebenprodukt isoliert werden. Im Massenspektrum des

abgetrennten Produktes zeigt sich, dass neben dem 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** ($m/z = 412$ [M^+]) auch das 2-Iod-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran ($m/z = 459$ [M^+]) vorhanden ist. Eigentlich wurde das Edukt 2-Brom-8-iod-dibenzofuran **12** unter dem Gesichtspunkt gewählt, eine selektive Ullmann-Kupplung am reaktiveren Iodid zu erzielen und damit eine zweifache Substitution zu verhindern. Jedoch zeigt sich bei der Reaktion, dass das Iodid nicht deutlich schneller reagiert als das Bromid. Wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der beschriebenen Ullmann-Kupplung die nukleophile Substitution darstellt, dann ist Wahl des Halogenids für die Reaktion zweitrangig. Da für den weiteren Verlauf der Synthese unerheblich ist, welches Halogenid vorliegt, wurde auf eine weitere Auftrennung der Brom- und Iodverbindung verzichtet.

Ullmann-Kupplung zum 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,2,4-triazol **13**

In einer weiteren Ullmann-Kupplung wurde das 1H-1,2,4-Triazol an das 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** gekuppelt. Durch Säulenchromatographie konnte das 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,2,4-triazol **13** in einer Ausbeute von 64% isoliert werden. Die Kupplung des 1,2,4-Triazols erfolgt dabei am N1-Stickstoff, was anhand des NMR-Spektrums belegt werden kann. Zur besseren Anschaulichkeit ist dies am NMR-Spektrums des 1-(Dibenzofuran-2-yl)-1,2,4-triazol in $CDCl_3$ gezeigt (Abbildung 4.27), da in Verbindung **13** ein Singulettsignal des Triazolprotons von den Carbazolprotonen überlagert ist.

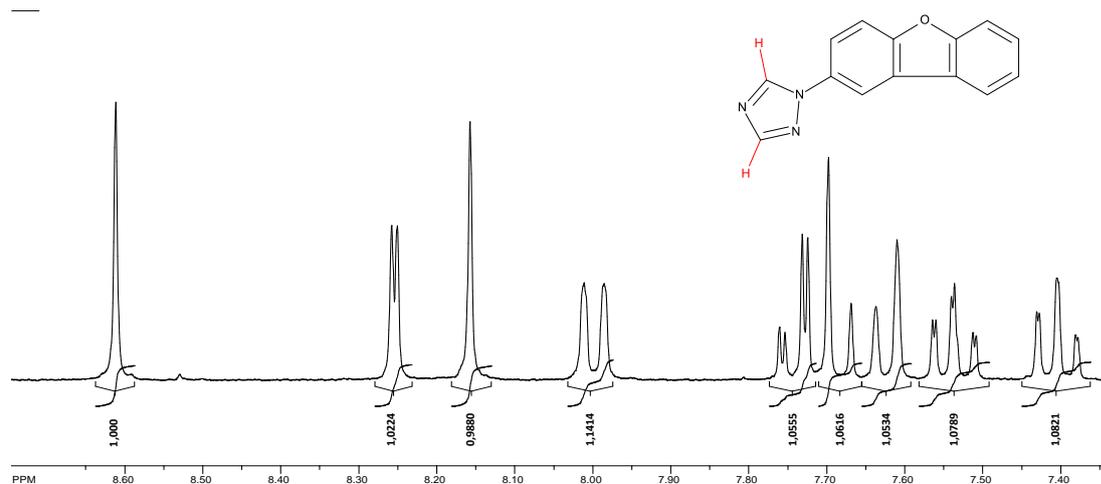


Abbildung 4.27: NMR-Spektrum von 1-(Dibenzofuran-2-yl)-1,2,4-triazol in $CDCl_3$.

Die beiden Singulett-Peaks bei 8,61 und 8,15 ppm entsprechen den beiden Protonen im Triazol. Wäre die Kupplung am N4-Stickstoff erfolgt, so würde sich aufgrund der Symmetrie nur ein Singulett-Peak für die Triazolprotonen zeigen. Auch eine C-C-Kupplung zwischen dem Triazol und dem Dibenzofuran kann ausgeschlossen werden. Durch einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch würde der Singulett-Peak für das acide Amin-Proton verschwinden, da dieser vollständig durch Deuterium ersetzt wäre.

C-H aktivierte Kreuzkupplung zum DBFTazC

Die letzte Stufe zum **DBFTazC** erfolgte durch eine C-H aktivierte Kreuzkupplung von 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,2,4-triazol **13** mit Iodbenzol in Anwesenheit von Pd(OAc)₂ und CuI als Katalysatoren und Cs₂CO₃ als Base. Der vorgeschlagene Mechanismus nach Huang *et al.*^[170] ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

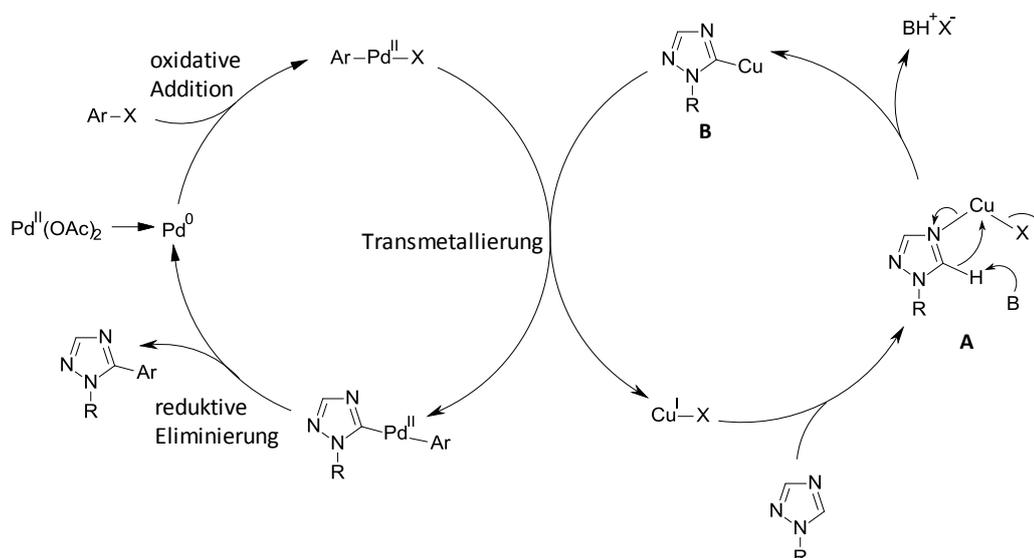


Abbildung 4.28: Mechanismus der palladium- und kupfervermittelten Kreuzkupplung durch C-H-Aktivierung.

Das freie Elektronenpaar des N4-Stickstoffs des 1H-1,2,4-Triazols bindet mit dem Kupferzentrum unter Bildung eines vierbindigen Komplexes **A**. Es wird angenommen, dass der Effekt dieser Koordination den pK_s der benachbarten C-H-Bindung erniedrigt und damit eine leichte Deprotonierung ermöglicht wird. Durch die Deprotonierung mittels einer Base und einer Umlagerung wird das Organokupfer(I)derivat **B** erhalten. Die Verbindung **B** unterzieht sich einer Transmetallierung mit dem Arylpalladium(II)-halogen, welches zuvor durch eine oxidative Addition des Arylhalogenids an das in situ erhaltene Pd(0) erzeugt wurde. Abschließend wird durch reduktiver Eliminierung das Kupplungsprodukt erhalten.^[170]

Bei der Arylierung am Triazolkern von Verbindung **13** nach der gezeigten Methode entstand ausschließlich das einfach arylierte Produkt **DBFTazC** in einer Ausbeute von 71% nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie. Aufgrund des elektronischen Charakters der C-H-Bindung erfolgte die Arylierung dabei wahrscheinlich selektiv in 5-Position des 1H-1,2,4-Triazols.^[171,172] Eine zweifache Arylierung zu **10** konnte nicht nachgewiesen werden. Eventuell könnte durch eine Anpassung des Katalysatorsystems und der Reaktionsbedingungen das zweifache arylierte Produkt **10** erhalten werden.

4.3.5 Synthese des 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-Triazols **4-TTaz**

Die Synthese des 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-Triazols **4-TTaz** gelang in einer einstufigen Umsetzung von Anilin mit N,N'-Dibenzoylhydrazin analog der Vorschrift von Kim *et al.*^[142] (Abbildung 4.29).

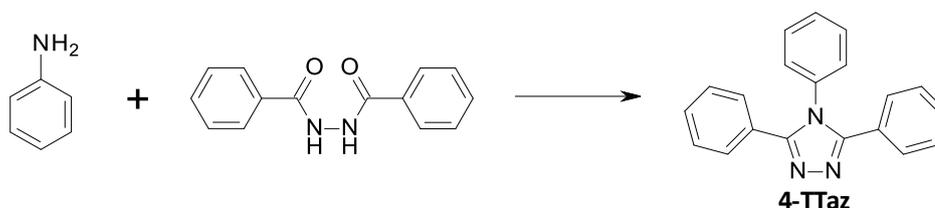


Abbildung 4.29: Syntheschema des Matrixmaterials **4-TTaz**. Reaktionsbedingungen: PCl_3 , o-DCB, 190 °C, 20 h.

Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Jedoch wird davon ausgegangen, dass bei der Umsetzung von Anilin mit Phosphortrichlorid zunächst eine Phosphazoverbindung entsteht (Abbildung 4.30), die dann bei der Zugabe von N,N'-Dibenzoylhydrazin in einer Ringschlussreaktion zum Triazol **4-TTaz** führt.^[173]

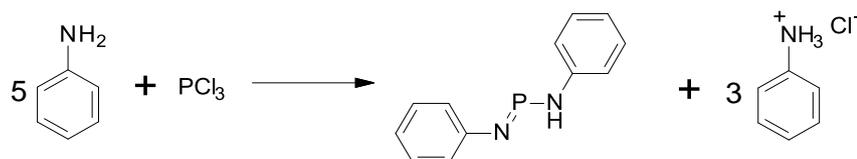


Abbildung 4.30: Bildung der Phosphazoverbindung bei der Reaktion von Anilin mit Phosphortrichlorid.

Da für die Phosphazoverbindung 2 equiv. Anilin gebraucht werden und zusätzlich noch das unlösliche Anilinhydrochlorid-Salz entsteht, wird für die Reaktion ein großer Überschuss an Anilin benötigt. Das in der Ringschlussreaktion durch Eliminierung frei werdende Anilin wurde durch Zugabe einer HCl-Lösung als Salz ausgefällt, um es durch Filtration vom Produkt abzutrennen. Nach Säulenchromatographie und Zonensublimation wurde das **4-TTaz** in einer Ausbeute von 48% erhalten.

4.3.6 Synthese des 4-(Dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols 4-DBFTaz

Das Matrixmaterial 4-(Dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol **4-DBFTaz** wurde zunächst analog der Verbindung **4-TTaz** durch die Reaktion von 2-Aminodibenzofuran **6** mit N,N'-Dibenzoylhydrazin in einer Ausbeute von 57% synthetisiert. Allerdings wurde bei dieser Synthese ein sechsfacher Überschuss der Aminverbindung verwendet, da bei der Zugabe von PCl_3 neben der reaktiven Phosphazoverbindung auch ein unlösliches Hydrochlorid-Salz der Aminverbindung entsteht (siehe Abbildung 4.30). Dies kann durch die Reaktion von 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol mit 2-Aminodibenzofuran **6** in Anwesenheit von Aluminiumchlorid umgangen werden (Abbildung 4.31), bei der nur ein 2,6-facher Überschuss der Aminverbindung verwendet wurde.^[174]

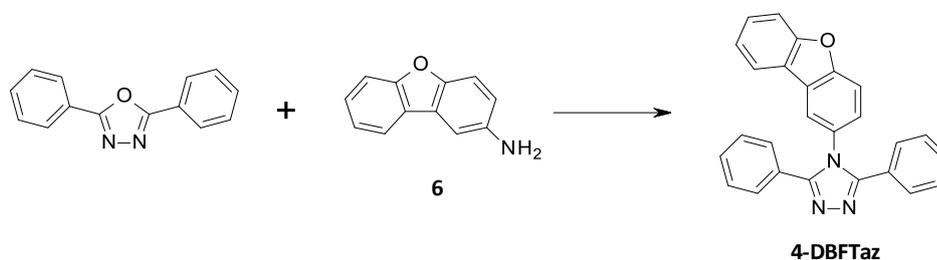


Abbildung 4.31: Syntheschema des Matrixmaterials **4-DBFTaz**. Reaktionsbedingungen: AlCl_3 , NMP, Rückfluss, 18 h.

Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht aufgeklärt. Chiriac *et al.* beschreiben, dass eine nukleophile Aluminiumverbindung bei der Umsetzung von aromatischen Aminen mit Aluminiumchlorid entsteht, welches als geeignetes Reagenz für Kondensationsreaktionen angesehen wird.^[174] Der vorgeschlagene Mechanismus (Abbildung 4.32) beinhaltet folgende Schritte: Das gebildete Nukleophil greift unter Ringöffnung das Oxadiazol an. Danach kommt es zur Triazolbildung durch Zyklisierung. Die Aluminiumverbindung wird als Hydroxid freigegeben, welches anschließend zwei weitere Zyklen durchlaufen kann.

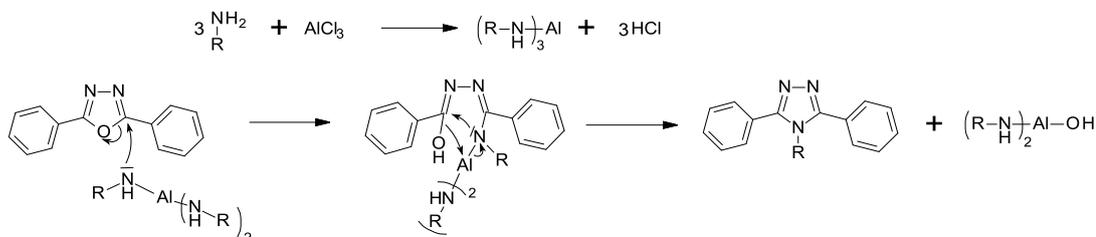


Abbildung 4.32: vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung des substituierten Triazols aus 2,5-Oxadiazol und eines Amins in Anwesenheit von AlCl_3 .

Das Rohprodukt wurde durch Zugabe einer 15%-igen HCl-Lösung ausgefällt. Nach Filtration und Sublimation im Zonenofen wurde **4-DBFTaz** erhalten. Im Vergleich mit der Synthese über die Phosphazoverbindung konnte eine verbesserte Ausbeute von 70% erzielt werden.

4.3.7 Synthese des 4-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols **4-DBFTazC**

Für die Synthese des 4-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazols **4-DBFTazC** über den Oxadiazolweg wird die Aminverbindung 2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **16** benötigt. Als erstes wurde versucht, das Amin direkt aus der Bromverbindung **9** durch eine palladiumkatalysierte Aminierung durch Reaktion mit Ammoniak oder Benzophenonimin analog den Literaturvorschriften für aromatische Halogenide^[175,176] zu erzeugen. Jedoch zeigte kein Ansatz eine Umsetzung zum Produkt **16**. Aus diesem Grund wurde die Syntheseroute über die Herstellung des 2-Brom-8-nitrodibenzofurans **14**, darauffolgender Ullmann-Kupplung mit Carbazol zu **15**, Reduzierung der Nitroverbindung zum Amin **16** und abschließender Reaktion mit 3,5-Diphenyl-1,3,5-oxadiazol zur Zielverbindung **4-DBFTazC** gewählt (Abbildung 4.33). Beim Versuch, das 2-Brom-8-nitrodibenzofuran **14** über die Ringschlussreaktion zwischen 2,4-Dibromphenol und 4-Chlornitrobenzol entsprechend der Synthese der Verbindung **5** herzustellen, konnte lediglich eine Ausbeute von 2% erreicht werden. Aus diesem Grund wurde die Nitroverbindung **14** durch Bromierung von 2-Nitrodibenzofuran **5** hergestellt.

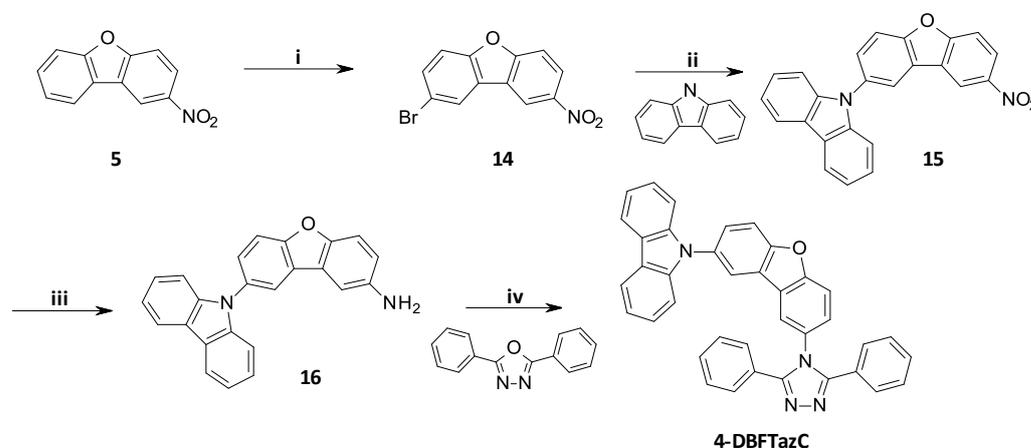


Abbildung 4.33: Syntheschema des Matrixmaterials **4-DBFTazC**. Reaktionsbedingungen: i) Br_2 , CHCl_3 , AcOH , 65°C , 40 h; ii) Cu , K_2CO_3 , DMAc , Rückfluss, 72 h; iii) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, Pd/C , THF , Rückfluss, 72 h; iv) AlCl_3 , NMP , Rückfluss, 72 h.

Bromierung zum 2-Brom-8-nitrodibenzofuran 14

Die Bromierung des 2-Nitrodibenzofurans entspricht einer elektrophilen aromatischen Substitution mit Brom. Der Mechanismus verläuft analog der Bromierung des Dibenzofurans in Abbildung 4.25. Die Reaktion wurde bei erhöhten Temperaturen (65 °C) und längerer Reaktionsdauer durchgeführt, da die Nitrogruppe aufgrund ihres –M- und –I-Effektes die Aktivierungsenergie für die elektrophile aromatische Substitution erhöht und damit desaktivierend wirkt. Zusätzlich wurde der Reaktionslösung Silicagel zugegeben. Aufgrund der vergrößerten Oberfläche durch das Silica wurde das Brom besser in der Reaktionslösung gehalten. Zudem helfen die Lewis- und Bronsted-Säureseiten auf der Silicaoberfläche Br^+ herzustellen und die Lewis-Basen der Silicaoberfläche das Br^+ besser zu stabilisieren.^[177]

Nach Abfiltrieren des Silicagels und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde das 2-Brom-8-nitrodibenzofuran **14** in einer Ausbeute von 85% erhalten.

Ullmann-Kupplung zum 2-(Carbazol-9-yl)-8-nitrodibenzofuran 15

Die Ullmann-Kupplung mit Carbazol zum 2-(Carbazol-9-yl)-8-nitrodibenzofuran **15** verlief analog der Synthese der Verbindung **9** (Mechanismus siehe Abbildung 4.22). Als Katalysatorsystem wurde elementares Kupfer und Kaliumcarbonat als Base gewählt.

Das Rohprodukt wurde mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (8/1) ausgefällt und abfiltriert. Nach Lösen des Feststoffs in THF wurde der Katalysator über einen Faltenfilter abfiltriert. Nach Einengen der Lösung wurde das Rohprodukt in Hexan suspendiert, das Gemisch in der Siedehitze gerührt und das Produkt **15** in einer Ausbeute von 56% heiß abfiltriert.

Reduktion zum 2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran 16

Die Synthese des 2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **16** erfolgte durch eine katalytische Reduktion mit Hydrazinhydrat in Anwesenheit von Palladium auf Kohlenstoff (Dotierung 10%) als Katalysator analog der Synthese des 2-Amino-dibenzofurans **6**. Der Mechanismus der Reduktion ist in Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 beschrieben.

Die Aufarbeitung des Rohproduktes geschah über Säulenchromatographie und führte zu 2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **16** in 65% Ausbeute.

Kondensationsreaktion zum 4-DBFTazC

Die abschließende Kondensationsreaktion mit 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol zum **4-DBFTazC** verlief analog der Umsetzung zum **4-DBFTaz** in Anwesenheit von Aluminiumchlorid (siehe Abbildung 4.32). Nach Säulenchromatographie und Sublimation im Zonenofen wurde das Produkt **4-DBFTazC** in einer Ausbeute von 52% erhalten.

4.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der Matrixmaterialien wurden mit Hilfe der TGA- (*Thermogravimetric Analysis*) und DSC-Messungen (*Differential Scanning Calorimetry*) unter Stickstoff bestimmt. Die TGA-Messung erfolgt bei einer Heizrate von 10 K/min und gibt Auskunft über die thermische Stabilität und die Sublimierbarkeit der untersuchten Substanzen. Aufgenommen wird die Massenabnahme der Probe während des Aufheizens von 30 °C auf 650 °C. Wichtige Kenngrößen der Thermogravimetrie sind die Temperatur des einsetzenden Massenverlustes (Onset-Temperatur, T_d) sowie der prozentuale Massenverlust am Ende der Messung. Ist die Massenabnahme einstufig und annähernd 100%, so sublimiert das Material, bevor es sich thermisch zersetzt. Eine Zersetzung bzw. Zerfall der Materialien ist durch einen geringen Massenverlust oder durch eine mehrstufige Massenabnahme gekennzeichnet. Die TGA-Kurven der 1,2,4-Triazol-Matrixmaterialien sind in Abbildung 4.34 dargestellt.

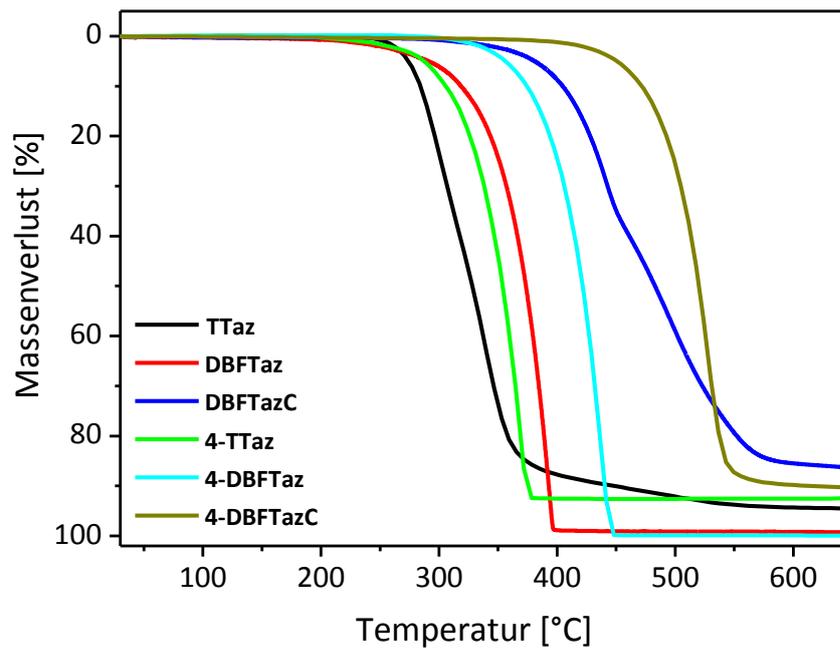


Abbildung 4.34: TGA-Kurven der Matrixmaterialien **TTaz**, **DBFTaz**, **DBFTazC**, **4-TTaz**, **4-DBFTaz**, **4-DBFTazC** (Heizrate 10 K/min; N₂).

Alle untersuchten 1,2,4-Triazole zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Ihre Onset-Temperaturen liegen im Bereich von 220 °C (**DBFTaz**) bis 385 °C (**4-DBFTazC**). Die hohen Massenverluste von über 85% bei 650 °C deuten bei allen Triazolen auf eine Sublimation aus den Probengefäßen hin. Zusätzlich zeigen die Verbindungen bis auf **TTaz** und **DBFTazC** eine einstufige Massenabnahme, die auch auf ein Sublimationsverhalten schließen lassen. **TTaz** und **DBFTazC** hingegen zerfallen während der TGA-Messung, was an dem stufigen Abfall zu erkennen ist. Der eintretende Massenverlust beginnt meist um den Schmelzpunkt oder darüber. Lediglich beim **4-TTaz** beginnt der Massenverlust ca. 70 °C unterhalb des Schmelzpunktes, was ebenfalls, wie der hohe Massenverlust von 93%, für ein Sublimationsverhalten spricht. Allgemein fällt auf, dass mit zunehmender Molekularmasse die Massenabnahme bei höheren Temperaturen stattfindet, wobei die substituierten 4H-1,2,4-Triazole im Vergleich mit den analogen 1H-1,2,4-Triazolverbindungen eine höhere Temperaturstabilität besitzen. Aufgrund ihrer thermischen Stabilität sowie ihrer Sublimationsneigung sind die Triazolverbindungen für die Prozessierung mittels Aufdampfen gut geeignet.

Für die Bildung stabiler amorpher Filme gibt die Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der Substanzen mittels DSC wichtige Hinweise. Aus den DSC-Messungen lassen sich die Übergangstemperaturen und die Enthalpien der einzelnen Übergänge bestimmen. Besonders die Glasübergangstemperatur ist für die Einschätzung der Stabilität der amorphen Filme von Interesse. Um die Ergebnisse zu reproduzieren, wurden von jeder Probe drei Aufheiz- und drei Abkühlkurven bei einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter Stickstoff aufgenommen. Für die Bestimmung der Übergangstemperaturen wurden die ersten Aufheizkurven außer Acht gelassen, da hier noch mögliche Effekte aus der Aufarbeitung und der Probenpräparation eine Rolle spielen.

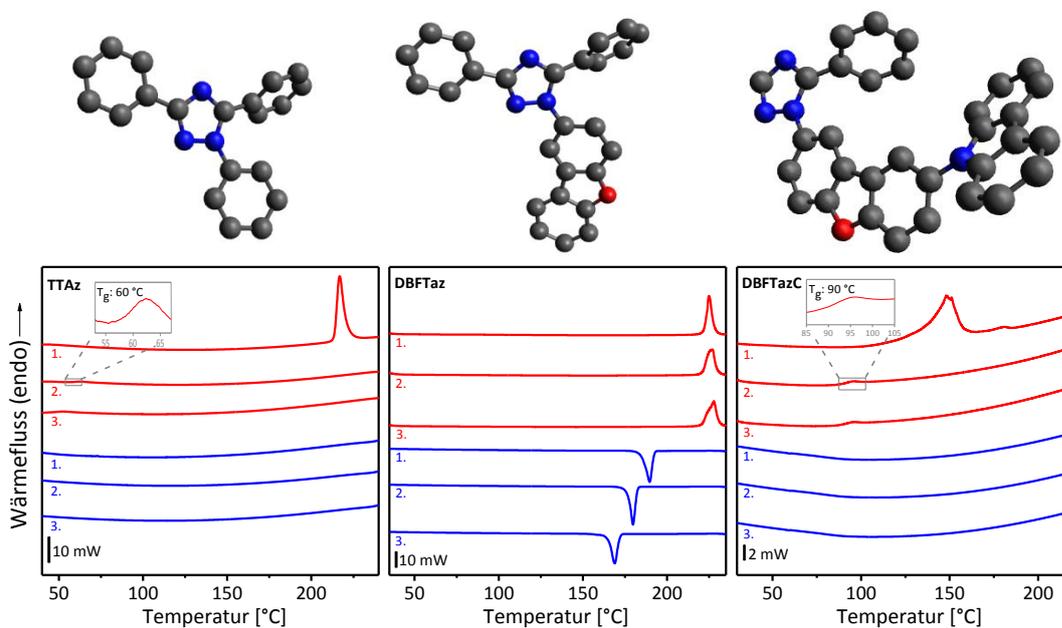


Abbildung 4.35: Oben: MMFF94-Kraftfeld (Programm: Avogadro) optimierte Molekülgeometrie des TTaz, DBFTaz und DBFTazC (von links nach rechts). Unten: DSC-Kurven der 1H-Triazole. Dargestellt sind jeweils drei Aufheiz- und Abkühlkurven (Heiz- bzw. Kühlrate 10 K/min, N₂). Die Ausschnittsvergrößerung der 2. Aufheizkurve zeigt den Glasübergang.

TTaz zeigt nur beim 1. Aufheizen einen Schmelzpunkt von 216 °C. Beim Abkühlen erstarrt das Material in der amorphen Phase und kein Phasenübergang ist zu sehen. Beim 2. Aufheizen ist der Glasübergang bei 60 °C zu erkennen. Aus den Simulationen der Molekülgeometrie in der Gasphase sieht man, dass der Phenylring in 5-Position des Triazols aus der Triazol-Ebene herausgedreht ist. Dieser aus der planaren Ebene herausragende Phenylring könnte auch im Festkörper vorhanden sein und dadurch eine Kristallisation unterbinden (Abbildung 4.35 oben). Durch das Ersetzen der

Phenylsubstitution in **TTaz** mit Dibenzofuran in **DBFTaz** wird das planare System aus Dibenzofuran, Triazol und dem Phenylring in 3-Position des Triazols vergrößert, wodurch eine Kristallisation wieder ermöglicht wird. **DBFTaz** zeigt somit kristallines Verhalten mit einem Schmelzpunkt von 225 °C und einem Kristallisationspeak beim Abkühlen von 189 °C, der sich in der 2. und 3. Abkühlkurve zu geringeren Temperaturen verschiebt. In einem weiteren Versuch wurde die Glasübergangstemperatur bestimmt. Hierfür wurde das Material im Probengefäß auf einer Heizplatte aufgeschmolzen und danach auf einem in flüssigen Stickstoff stehenden Kupferblock sehr schnell abgekühlt. Im Idealfall wird die isotrope Schmelze „eingefroren“, d.h. die Verbindung erstarrt amorph. Beim nächsten Aufheizen in der DSC konnte somit ein T_g von 51 °C ermittelt werden. Durch das Anhängen des Carbazols an das Dibenzofuran in **DBFTazC** hingegen wird die Kristallisation wieder unterdrückt, da das Carbazol als raumerfüllende Gruppe aus der Triazol-Dibenzofuran-Ebene vermutlich wieder herausgedreht ist. Die Folge ist, dass nach dem Aufschmelzen bei 148 °C beim 1. Aufheizen das Material beim Abkühlen amorph erstarrt und beim nächsten Aufheizen ein Glasübergang von 90 °C zu sehen ist.

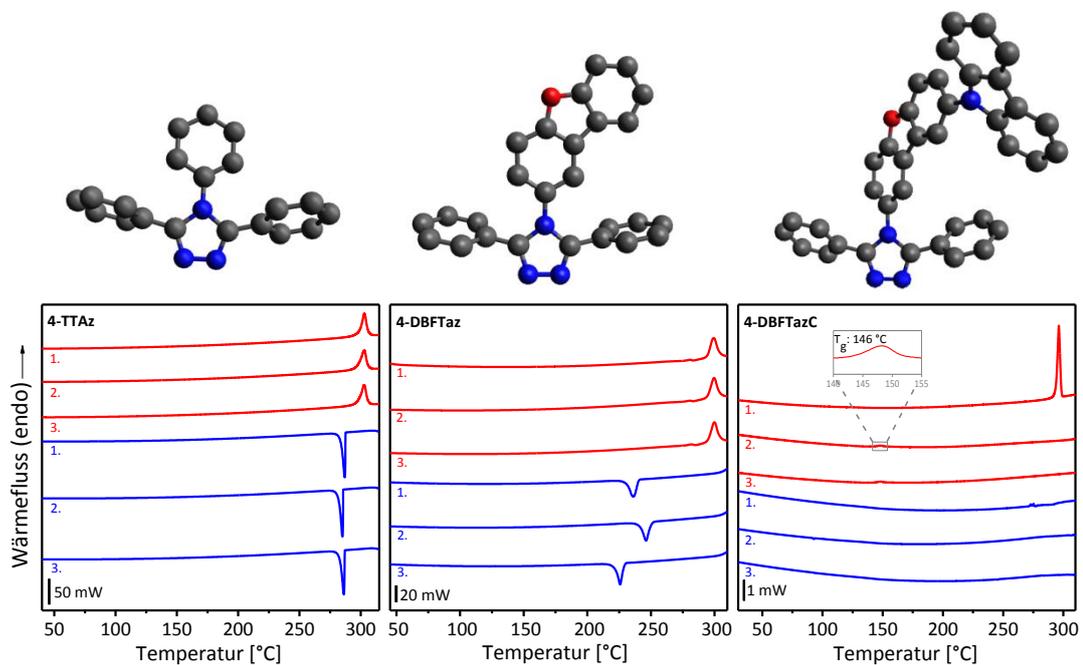


Abbildung 4.36: Oben: MMFF94-Kraftfeld (Programm: Avogadro) optimierte Molekülgeometrie des **4-TTaz**, **4-DBFTaz** und **4-DBFTazC** (von links nach rechts). Unten: DSC-Kurven der 4H-Triazole. Dargestellt sind jeweils drei Aufheiz- und Abkühlkurven (Heiz- bzw. Kühlrate 10 K/min, N_2). Die Ausschnittsvergrößerung der 2. Aufheizkurve zeigt den Glasübergang.

Die 4H-Triazolverbindungen verhalten sich ähnlich wie die 1H-Triazole. Jedoch zeigt bereits **4-TTaz** kristallines Verhalten mit einem Schmelzpunkt von 303 °C und einem Kristallisationspeak von 286 °C beim Abkühlen. Beim Betrachten der simulierten Molekülgeometrie in der Gasphase zeigt sich, dass der Triazolkern und der Phenylring in 4-Position des Triazols eine planare Ebene bilden, während die beiden Phenylsubstitutionen in 3- und 5-Position um ungefähr den gleichen Winkel aus der Ebene herausgedreht sind (Abbildung 4.36 oben). Aufgrund dieser Symmetrie wird womöglich die Kristallisation des **4-TTaz** im Vergleich mit dem **TTaz** ermöglicht. Durch Quenchen der isotropen Schmelze im flüssigen Stickstoff und anschließenden Aufheizen der Probe in der DSC wurde der Glasübergang bei 120 °C bestimmt. Das Ersetzen der Phenylgruppen in **4-TTaz** mit Dibenzofuran in **4-DBFTaz** ändert nichts am kristallinen Verhalten, da lediglich das planare System vergrößert wird. **4-DBFTaz** besitzt einen Schmelzpunkt von 299 °C und kristallisiert beim Abkühlen. Der Kristallisationspeak variiert dabei zwischen 226 °C und 246 °C in den drei Abkühlkurven. Der T_g von 106 °C wurde wiederum durch vorheriges Quenchen der isotropen Schmelze der Probe bestimmt. Erst mit Einführung des Carbazols am Dibenzofuran in **4-DBFTazC** wird die Kristallisation unterdrückt. Die sperrige Carbazolgruppe führt zu einer Verdrillung der Molekülstruktur, da das Carbazol in Wechselwirkung mit dem räumlich benachbarten Phenylring tritt. Eine regelmäßige Anordnung der Moleküle wird verhindert und ein stabiles amorphes Glas wird erhalten. In der 1. Aufheizkurve ist noch der Schmelzpunkt von 296 °C zu erkennen. Beim anschließenden Abkühlen erstarrt das Material in der amorphen Phase und kein Phasenübergang ist zu sehen. In der 2. Aufheizkurve ist dann der Glasübergangspunkt bei 146 °C zu sehen.

Die Triazole **DBFTaz**, **4-TTaz** und **4-DBFTaz** zeigen kristallines Verhalten und sind somit für den Einsatz in OLEDs nicht geeignet. Durch das Anbringen der Carbazolgruppe am Dibenzofuran in **DBFTazC** und **4-DBFTazC** konnte amorphes Verhalten erzielt werden. Die Glastemperatur von 90 °C für **DBFTazC** reicht wahrscheinlich aus, um eine ungewünschte Rekristallisation des Materials während des OLED-Betriebes zu verhindern. Die Glastemperatur von **4-DBFTazC** mit 146 °C hingegen ist ausreichend hoch, um die morphologische Stabilität eines amorphen Filmes in einer OLED bei Betriebstemperatur zu gewährleisten.

Die gesammelten Ergebnisse aus den TGA- und DSC-Messungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Thermische Eigenschaften der 1,2,4-Triazol-Matrixmaterialien.

T_g : Glasübergangstemperatur; T_m : Schmelztemperatur; T_c : Kristallisationstemperatur; T_{onset} : Temperatur, bei der 1% Masseverlust in der TGA auftritt (Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N_2).

	T_g [°C]	T_m [°C]	T_c [°C]	T_{onset} [°C]	Massenverlust bei 650 °C [%]
TTaz	60	216 ^a	--	250	95
DBFTaz	51 ^b	225	189	220	99
DBFTazC	90	148 ^a	--	310	86
4-TTaz	120 ^b	303	286	230	93
4-DBFTaz	106 ^b	299	236	320	100
4-DBFTazC	146	296 ^a	--	385	90

^aNur in 1. Aufheizkurve sichtbar.

^bNur beim 1. Aufheizen (Heizrate 40 k/min; N_2) nach sehr schnellem Abkühlen der isotropen Schmelze in flüssigen Stickstoff sichtbar.

4.5 Optische Eigenschaften

Abbildung 4.37 zeigt die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der sechs 1,2,4-Triazole **TTaz**, **DBFTaz**, **DBFTazC**, **4-TTaz**, **4-DBFTaz** und **4-DBFTazC** in 10^{-5} M THF-Lösungen bei Raumtemperatur sowie die Phosphoreszenzspektren, die von Filmen mit 2 Gew.-% Matrixmaterial in PMMA bei 5 K mit zeitaufgelöster Spektroskopie aufgenommen wurden. Die erhaltenen Messergebnisse der optischen Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Optische Eigenschaften der 1,2,4-Triazol-Matrixmaterialien aus UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie an 10^{-5} M THF-Lösungen bei Raumtemperatur und Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektroskopie an 2 Gew.-% Filmen in PMMA bei 5 K (λ_{AK} : Absorptionskante; λ_{em}^{RT} : Fluoreszenzmaximum; λ_{em}^{5K} : Phosphoreszenzmaximum; $\Delta E(S_0 - S_1)$: optische Bandlücke; $\Delta E(T_1 - S_0)$: Triplett-Bandlücke aus dem 0-0 Phosphoreszenzübergang).

	λ_{AK} [nm]	λ_{em}^{RT} [nm]	λ_{em}^{5K} [nm]	$\Delta E(S_0 - S_1)$ [eV]	$\Delta E(T_1 - S_0)$ [eV]
TTaz	318	375	--	3,90	--
DBFTaz	323	383	448, 471	3,83	2,95
DBFTazC	342	386	417, 443	3,62	2,97
4-TTaz	314	339, 349	468, 494	3,95	2,82
4-DBFTaz	316	337, 349	411, 440, 472	3,92	3,02
4-DBFTazC	355	395	414, 442, 464	3,49	2,99

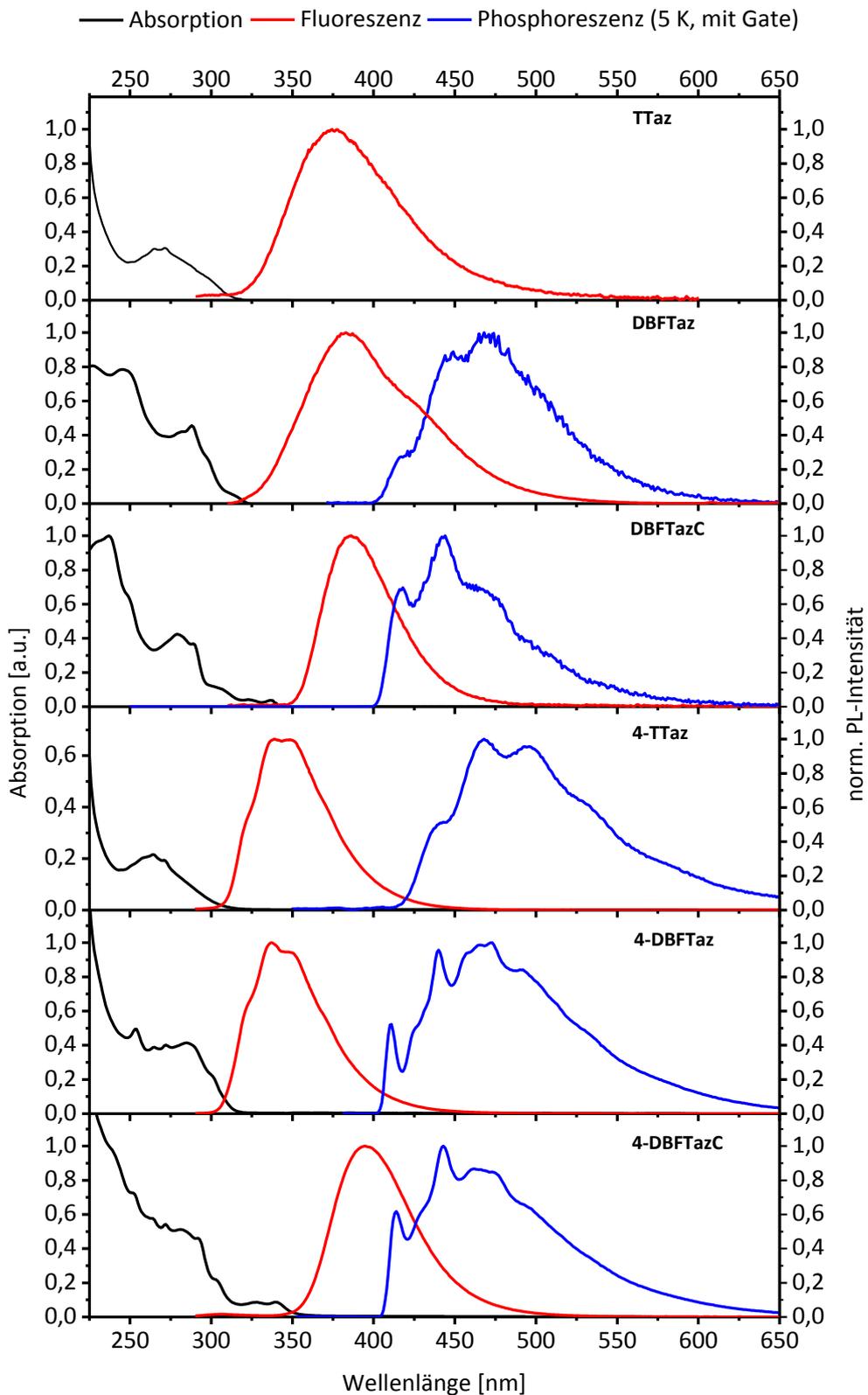


Abbildung 4.37: Photophysikalische Eigenschaften der 1,2,4-Triazole **TTaz**, **DBFTaz**, **DBFTazC**, **4-TTaz**, **4-DBFTaz**, **4-DBFTazC**: Absorption (schwarz), Fluoreszenz (rot) und Phosphoreszenz (blau) (Messbedingungen: Absorption und Fluoreszenz: 10^{-5} M THF-Lösungen bei Raumtemperatur, Phosphoreszenz: 2 Gew.-% Filme in PMMA bei 5K, gated).

Die starke Absorption bei 288 nm für **DBFTaz**, 279 nm für **DBFTazC**, 286 nm für **4-DBFTaz** und 282 nm für **4-DBFTazC** kann dem π - π^* -Übergang der Dibenzofuraneinheit zugeschrieben werden. Die Absorption im Bereich von 320 bis 350 nm für die beiden Materialien **DBFTazC** und **4-DBFTazC** kann der Carbazoleinheit zugeordnet werden. Die optischen Bandlücken, die über die Absorptionskanten abgeschätzt werden, betragen 318 nm (3,90 eV) für **TTaz**, 323 nm (3,83 eV) für **DBFTaz**, 342 nm (3,62 eV) für **DBFTazC**, 314 nm (3,95 eV) für **4-TTaz**, 316 nm (3,92 eV) für **4-DBFTaz** und 355 nm (3,49 eV) für **4-DBFTazC**.

Das Fluoreszenzspektrum von **TTaz** zeigt eine breite Emission mit einem Maximum bei 375 nm. **DBFTaz** besitzt ebenfalls ein breites Emissionsspektrum mit einem Maximum bei 383 nm und einer Schulter bei ca. 425 nm. Im Gegensatz dazu ist die Fluoreszenz von **DBFTazC** enger und weist einen dominierenden 0-0 Peak bei 386 nm auf. Die Fluoreszenzspektren von **4-TTaz** und **4-DBFTaz** sind im Vergleich zu den analogen 1,3,5-substituierten 1,2,4-Triazole deutlich ins Blaue verschoben und zeigen ein ähnliches Emissionsverhalten mit zwei Maxima bei ca. 338 und 349 nm und einem 0-0-Übergang bei ca. 320 nm. **4-DBFTazC** hingegen weist eine breite Fluoreszenz mit einem Maximum bei 395 nm auf.

Eine Phosphoreszenz konnte bei **TTaz** nicht beobachtet werden, da wahrscheinlich die angeregten Triplettzustände aufgrund der geometrischen Verzerrung der Molekülstruktur durch eine nichtstrahlende Desaktivierung in den Grundzustand gelangen. Aus den 0-0 Übergängen der Phosphoreszenzspektren lassen sich die Triplettenergien zu 2,95 eV (420 nm) für **DBFTaz**, 2,97 eV (417 nm) für **DBFTazC**, 2,82 eV (439 nm) für **4-TTaz**, 3,02 eV (410 nm) für **4-DBFTaz** und 2,99 eV (414 nm) für **4-DBFTazC** bestimmen. Die aus den DFT-Berechnungen erhaltenen Triplettenergien von 2,95 eV für **DBFTaz** und 2,89 eV für **DBFTazC** stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Von diesen hohen Triplettenergien kann erwartet werden, dass ein exothermer Energietransfer auf einen blauen Emitter ermöglicht wird.

4.6 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Cyclovoltammetrie bietet die Möglichkeit Elektronentransferreaktionen zu identifizieren. Die energetischen Niveaus der organischen Substanzen lassen sich dabei aus den gemessenen Potentialkurven der Redoxvorgänge bestimmen.

Der Messaufbau entspricht einer Dreielektrodenanordnung (Abbildung 4.38a) bestehend aus einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Elektrode mit Platindraht als Gegenelektrode und einer Referenzelektrode mit Ag/AgNO₃ in Acetonitril. Zwischen der Arbeits Elektrode und der Referenzelektrode wird im cyclovoltammetrischen Experiment ein sich zeitlich linear änderndes Potential (Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 5 mV/s bis 1 V/s) bis zu einem Umkehrpotential angelegt und wieder zum Ausgangswert zurückgeführt, was einer Dreiecksspannung entspricht (Abbildung 4.38b). Läuft an der Arbeits Elektrode eine elektrochemische Reaktion ab, so ändert sich nach dem Ohmschen Gesetz ($U = R \cdot I$) die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Der Strom, der nötig ist, um das vorgegebene Sollpotential aufrecht zu erhalten, wird von der Gegenelektrode zur Arbeits Elektrode geschickt und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen. Die Referenzelektrode bleibt dabei stromlos, da sonst das Potential der Referenzelektrode verändert wird und Fehler in der Messung verursacht werden. Eine wichtige Voraussetzung für die voltammetrische Messung ist die Reinheit der Messzelle, da sowohl Sauerstoff als auch Wasser durch Oxidation und Reduktion vorhandene Signale überdecken können und somit ausgeschlossen werden müssen. Die zu untersuchende Verbindung liegt in einer Konzentration von 10^{-3} mol/l in einem im Potentialbereich stabilen Lösungsmittel vor. Durch Zugabe des Leitsalzes Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat (TBAPF₆) in einer Konzentration von 0,1 mol/l wird eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung erreicht und Migrationsströme vermieden. Der Stromverlauf als Funktion der Spannung ergibt das für die Substanz charakteristische Cyclovoltammogramm. Exemplarisch ist in Abbildung 4.38c der Verlauf einer Reduktion gezeigt. Beim Erreichen des kathodischen Spitzenpotentials (Minimum der Kurve) wird die neutrale Spezies zum Radikalanion reduziert und anschließend beim Zurückfahren des Potentials am anodischen Spitzenpotential zur neutralen Spezies rückoxidiert. Der Versatz zwischen dem Reduktions- und

Oxidationspeak ist dabei kinetisch bedingt, da die Reaktionen an den Elektroden diffusionskontrolliert ablaufen. Für die Bestimmung der Energieniveaus der untersuchten Substanz wird der Lösung Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) als interner Standard zugegeben und über das bekannte Homo-Niveau von $-4,8$ eV bezüglich des Vakuumniveaus für Ferrocen berechnet.^[178]

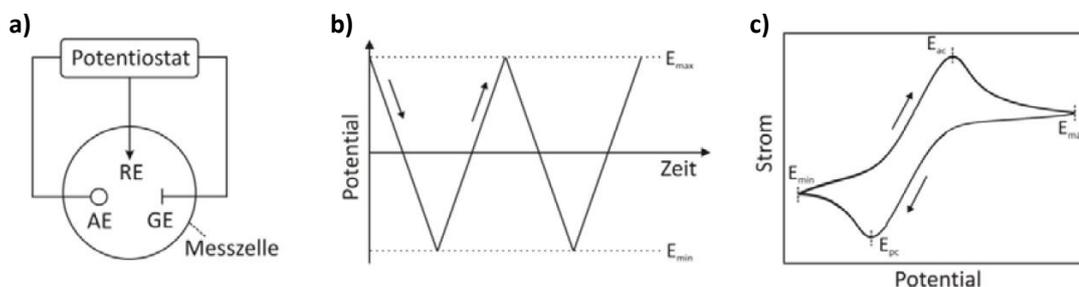


Abbildung 4.38: a) Schematischer Aufbau einer Cyclovoltammetrie-Messapparatur mit Potentiostat, Messzelle und Dreielektrodenanordnung (AE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, GE: Gegenelektrode); b) Potentialverlauf während der Messung zweier Reduktionszyklen zwischen E_{\max} und E_{\min} (Dreieckspotential); c) exemplarisches Cyclovoltammogramm einer Reduktion (E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{ac} : anodisches Spitzenpotential).^[25]

Aufgrund des elektronendefizitären Charakters der Triazole sollte die Reduktion in der Cyclovoltammetrie leicht zu detektieren sein. Jedoch besitzen die Triazolverbindungen in THF nur eine mäßige Löslichkeit, weshalb die Reduktionsvorgänge nicht deutlich ausgeprägt sind. Bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/l der Triazolverbindungen in THF liegt noch ungelöste Substanz vor, so dass die tatsächliche Konzentration geringer ist. Beispielhalber ist dies an **DBFTaz** und **DBFTazC** in Abbildung 4.39 gezeigt. Es sind lediglich Schultern und keine kathodischen und anodischen Spitzenpeaks in den Cyclovoltammogrammen zu sehen. Durch eine Abschätzung der Lage des Halbstufenpotentials lassen sich mit Hilfe des Redoxpotentials von Ferrocen die LUMO-Level von **DBFTaz** zu $1,82$ eV und **DBFTazC** zu $1,84$ eV bestimmen. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den berechneten LUMO-Niveaus von $1,84$ eV für **DBFTaz** und $1,91$ eV für **DBFTazC**.

Der Ladungstransport in OLEDs erfolgt über Hüpfprozesse, bei denen wie in der Cyclovoltammetrie Radikalanionen und -kationen gebildet werden. Somit kann die Untersuchung der elektrochemischen Stabilität einer Substanz Hinweise auf die Stabilität des Materials beim Ladungstransport in den Leuchtdioden geben. Durch die Multiscan-Experimente mit 10 Zyklen werden jeweils zehn aufeinanderfolgende Reduktionen und Rückoxidationen der Triazole untersucht. Durch das reversible

Verhalten bei der Reduktion kann auf eine Stabilität der Radikalanionen von **DBFTaz** und **DBFTazC** geschlossen werden.

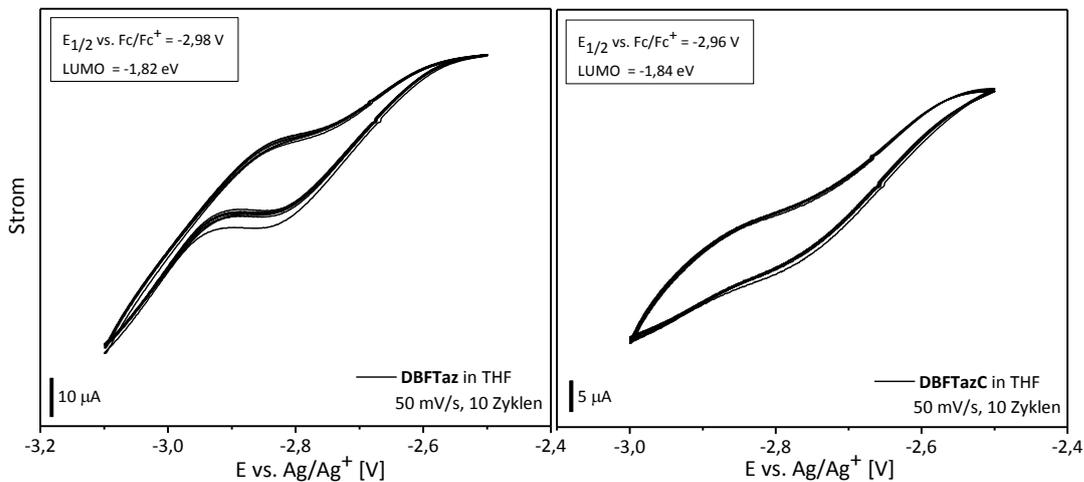


Abbildung 4.39: Cyclovoltammogramme der Reduktion von **DBFTaz** (links) und **DBFTazC** (rechts) in THF (Konz. $< 10^{-3}$ mol/l) mit 0,1 M TBAPF₆ als Leitsalz (10 Zyklen, 50 mV/s).

Die Oxidation der Triazolverbindungen konnte nur bei Anwesenheit einer leicht oxidierbaren Gruppe wie Carbazol in **DBFTazC** und **4-DBFTazC** im cyclovoltammetrischen Experiment beobachtet werden (Abbildung 4.40). Es zeigte sich dabei ein irreversibles Verhalten bei der Oxidation. Bei einer schnellen irreversiblen Reaktion wie bei **4-DBFTazC** verschwindet im Cyclovoltammogramm der Rücklaufpeak, wenn das elektrochemisch erzeugte Produkt nicht zurückreduziert wird. Dies kann geschehen, wenn aufgrund des langsamen Elektronentransfers die oxidierte Substanz entweder aus dem Elektrodenbereich herausdiffundiert ist oder durch eine Weiterreaktion nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht. Im Falle einer nicht allzu schnellen irreversiblen Reaktion wie in **DBFTazC** wird der Rücklaufpeak lediglich kleiner. Das irreversible Verhalten ist wahrscheinlich auf die unblockierte Stelle der 3- und 6-Position des Carbazols zurückzuführen, da bekannt ist, dass ungeschützte Carbazole Nebenreaktionen bei der Oxidation eingehen.^[137] Das Verschieben des Peakmaximums zu höheren Potentialen mit zunehmender Zyklenanzahl kann möglicherweise durch das Belegen der Elektrode mit einer polymerisierten Schicht erklärt werden. Diese Schicht bewirkt eine Oxidation der Substanz erst bei einem höheren Potential, da die Elektronen erst durch diese „Isolierschicht“ diffundieren müssen. Mit zunehmender Zyklenanzahl wächst dabei die Polymerschicht und verschiebt das Peakmaximum zu höheren Potentialen.

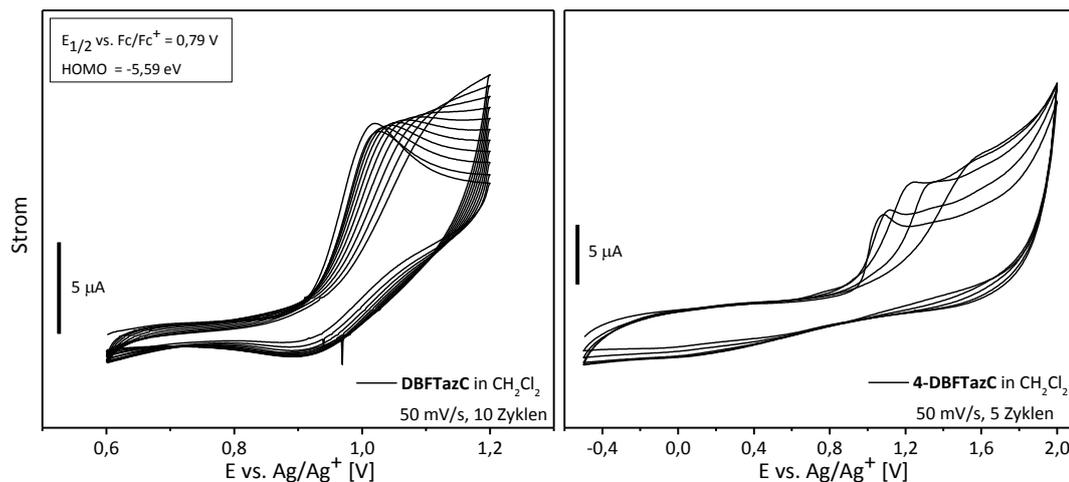


Abbildung 4.40: Cyclovoltammogramme der Oxidation von **DBFTazC** (links) und **4-DBFTazC** (rechts) in CH_2Cl_2 (Konz. 10^{-3} mol/l) mit 0,1 M TBAPF₆ als Leitsalz (10 bzw. 5 Zyklen, 50 mV/s).

Zur Bestimmung der HOMO-Niveaus wird das bekannte HOMO-Level von Ferrocen herangezogen, welches bei -4,8 eV bezüglich des Vakuumniveaus liegt.^[178] Das HOMO-Niveau kann somit nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$E(\text{HOMO}) = -4,8 \text{ eV} - [e(E_{1/2, \text{ox. vs. Fc/Fc}^+})]$$

Aus den Halbstufenpotentialen des ersten Zyklus sowie der Lage des Redoxpotentials des Ferrocens lässt sich das HOMO-Niveau für **DBFTazC** mit 5,59 eV bestimmen. Für **4-DBFTazC** ist eine Berechnung über das Halbstufenpotential nicht möglich, da kein Peak bei der Rückreduktion zu erkennen ist.

Bei der Bestimmung des HOMO-Levels von Ferrocen wurde jedoch die Lösungs-mittelabhängigkeit des Potentials des Fc/Fc^+ Redoxpaares nicht berücksichtigt, da angenommen wurde, dass die Cyclopentadienylliganden und die Sandwich-Struktur des Ferrocens das Metallzentrum vor Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel isolieren.^[179] Nach Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes^[179] und Umrechnung über die Normalwasserstoffelektrode^[180] ergibt sich ein HOMO-Niveau von Ferrocen in Dichlormethan von -5,16 eV. Die lösungsmittelkorrigierte HOMO-Energie für **DBFTazC** beträgt somit 5,95 eV. Der berechnete Wert von 5,91 eV für **DBFTazC** aus den DFT-Berechnungen stimmt dabei sehr gut mit dem lösungsmittelkorrigierten HOMO-Niveau aus der Cyclovoltammetrie überein. Um die Richtigkeit der Werte zu überprüfen, wurden zusätzlich die Ionisationspotentiale der Materialien durch Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Hierfür wurden dünne Filme durch drop-casting auf

Glassubstraten hergestellt und an einem Riken Keiki AC-2 Photoelektronenspektrometer bei Normaldruck an Luft in einem Bereich von 3,4 - 6,2 eV vermessen. Durch Einstrahlen von UV-Photonen bestimmter Energie können Elektronen aus der Probenoberfläche herausgeschlagen und detektiert werden. Aus dem Schnittpunkt der Basislinie und der Regressionsgeraden der herausgeschlagenen Elektronen wird dann das Ionisationspotential bestimmt. In Abbildung 4.41 sind die Photoelektronenspektren von **DBFTazC** und **4-DBFTazC** dargestellt.

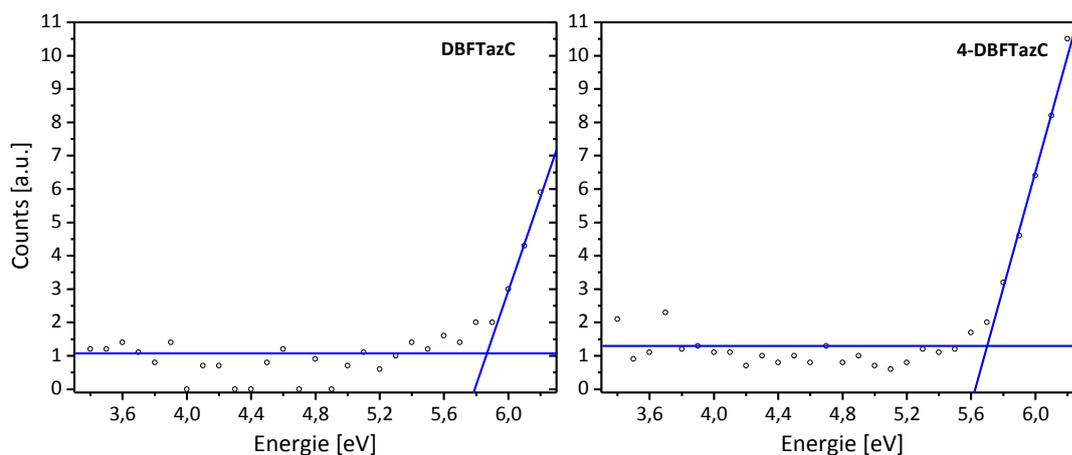


Abbildung 4.41: Photoelektronenspektren von **DBFTazC** (links) und **4-DBFTazC** (rechts).

Die Ionisationspotentiale ergeben sich zu 5,87 eV für **DBFTazC** und 5,70 eV für **4-DBFTazC** aus der Photoelektronenspektroskopie. Damit bestätigen sich die Werte für das HOMO-Niveau für **DBFTazC** aus der DFT-Berechnung und der Cyclovoltammetrie, wenngleich die Lösungsmittelkorrektur von 0,36 eV für Ferrocen wahrscheinlich zu groß bemessen ist. Das Photoelektronenspektrum von **DBFTaz** zeigt im Messbereich von 3,4 bis 6,2 eV keine Detektion von herausgeschlagenen Valenzelektronen. Aufgrund des Fehlens der elektronenreichen Carbazolgruppe besitzt das **DBFTaz** ein tief liegendes HOMO-Niveau, das weder mit der Cyclovoltammetrie noch mit der Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden konnte.

4.7 Energieübertrag

Ziel der Energieübertragsversuche ist es, zu prüfen, ob ein effizienter Energietransfer vom Matrixmaterial auf einen Emitter (hier: Flrpic) gewährleistet ist. Als Matrixmaterial wurde **DBFTaz** verwendet, da es die geringste Triplettenergie mit 2,95 eV der untersuchten Triazolverbindungen (außer den beiden Referenzverbindungen **TTaz** und **4-TTaz**) besitzt. Die Übertragsversuche wurden an Filmen auf Quarzträgern untersucht, die mittels Spincoating (800 rpm, 60 s) aus 2 gew.-%igen THF-Lösungen des Emitter/Matrix-Systems hergestellt wurden. Die Zusammensetzung der einzelnen Filme aus dem Emitter Flrpic, dem Matrixmaterial **DBFTaz** und der Inertmatrix PMMA sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Filme mit **DBFTaz** als Matrixmaterial für die Energieübertragsversuche.

Film	Emitterkonz. [Gew.-%]	Matrixkonz. [Gew.-%]	PMMA-Konz. [Gew.-%]
1	-	100	-
2	6,0	94,0	-
3	10,0	90,0	-
4	10,0	-	90,0
5	5,0	47,5	47,5

Zunächst wurden die UV/Vis-Absorptionsspektren der hergestellten Filme aufgenommen, um die Vergleichbarkeit zu überprüfen (Abbildung 4.42). Wie erwartet zeigt der Film mit 10% Flrpic in PMMA die schwächste Absorption, da PMMA als Inertmatrix dient und die Absorption rein vom Flrpic erfolgt. Die restlichen Filme zeigen bei einer Wellenlänge von 300 nm eine vergleichbare Absorption, die hauptsächlich von der Matrix **DBFTaz** verursacht wird. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Filme ungefähr die gleiche Dicke besitzen.

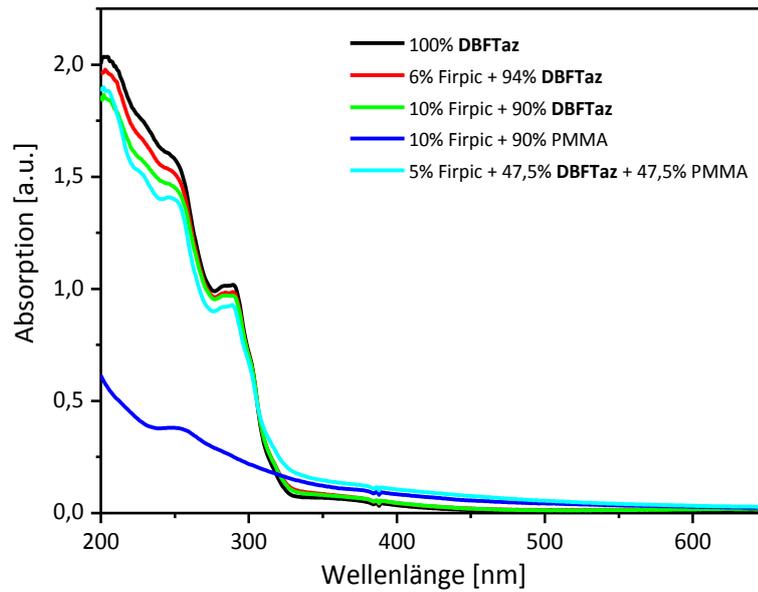


Abbildung 4.42: Absorptionsspektren der Filme mit **DBFTaz** als Matrix, Firpic als Emitter und PMMA als Inertmatrix.

Anschließend wurden die Filme mittels Photolumineszenzspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm untersucht. Bei dieser Wellenlänge wird hauptsächlich die Matrix **DBFTaz** angeregt, um den Energieübertrag auf den Emitter Firpic zu testen. Abbildung 4.43 zeigt die Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen mit Firpic als Emitter.

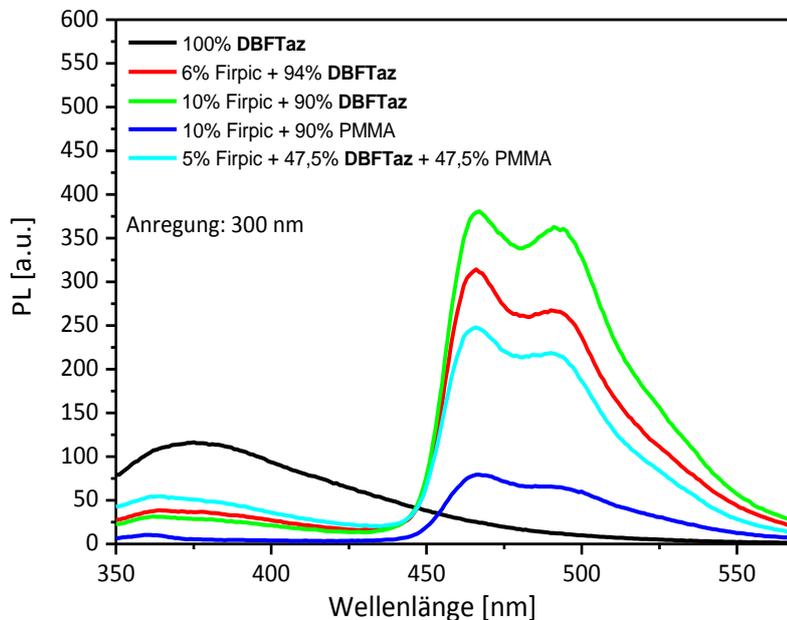


Abbildung 4.43: Photolumineszenzspektren der Filme mit **DBFTaz** als Matrix, Firpic als Emitter und PMMA als Inertmatrix bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm.

Der 100% Matrix-Film zeigt das reine Fluoreszenzspektrum von **DBFTaz** mit einem Maximum bei 375 nm. Durch Beimischung eines geringen Anteils des Emitters Flrpcic sinkt die Fluoreszenzintensität des **DBFTaz**-Peaks deutlich, was entweder auf einen Energieübertrag vom **DBFTaz** auf die Emittermoleküle oder auf eine Fluoreszenzlöschung durch Quenching hindeutet. Um den Energieübertrag nachzuweisen, wird deshalb die Intensität der Flrpcic-Emission untersucht. Als Referenz dient dabei der Film mit 10% Flrpcic in PMMA, bei dem für die Emission absorbierte Energie allein auf die Emittermoleküle zurückzuführen ist. Es findet also eine direkte Anregung der Emittermoleküle statt. Das Emissionsspektrum entspricht der Flrpcic-Emission mit einem Maximum bei ca. 470 nm. Betrachtet man das Emissionsspektrum des Films mit 6% Flrpcic im Matrixmaterial **DBFTaz**, so kann eine deutliche Steigerung der Flrpcic-Emission beobachtet werden, obwohl ein geringerer Anteil an Emittermolekülen vorhanden ist. Dies ist auf den Energieübertrag der angeregten Matrix auf den Emitter zurückzuführen, wodurch die Intensität des Fluoreszenzlichtes von Flrpcic um ein Vielfaches erhöht wird. Aufgrund dessen kann gefolgert werden, dass die Triplettenergie von **DBFTaz** mit 2,95 eV groß genug für einen effizienten Energieübertrag auf den hellblauen Emitter Flrpcic ($T_1 = 2,62 \text{ eV}$)^[120] ist. Durch eine Erhöhung der Emitterkonzentration auf 10% konnte eine weitere Steigerung der Fluoreszenzintensität erzielt werden, da mehr Emittermoleküle für den Energietransfer bereitstehen. Ab einer gewissen Emitterkonzentration wird jedoch die Intensität wieder geringer, da dann ein Konzentrationsquenching eintritt, bei dem Exzitonen aufgrund der räumlichen Nähe strahlungslos deaktiviert werden. Durch Beimischen einer Inertmatrix wie PMMA können die Exzitonen weiter voneinander getrennt werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine Exzitonenlöschung erniedrigt wird. Zudem verbessert PMMA die Filmbildungseigenschaften, wodurch eine Kristallisation des Matrixmaterials verhindert werden kann. Jedoch konnte in unserem Fall mit einer Beimischung von 47,5% PMMA zu 47,5% **DBFTaz** und 5% Flrpcic keine Effizienzsteigerung im Vergleich zu den reinen Emitter/Matrix-Systemen erreicht werden. Die Verdünnung der „effektiven“ Matrix **DBFTaz** mit PMMA überwiegt dabei den positiven Effekt der Vermeidung des Konzentrationsquenchings.

Die Triazolverbindung **DBFTaz** ist somit hinsichtlich des Energieübertrags auf den hellblauen Emitter Flrpic als Matrixmaterial geeignet. Die Triazolverbindungen **DBFTazC**, **4-DBFTaz** und **4-DBFTazC** besitzen noch höhere Triplettenergien und sollten ebenso als Matrixmaterialien für hellblaue Emitter oder sogar für tiefblaue Emitter geeignet sein.

5 1,3,5-Triazine

Triazine sind elektronenarme Sechsringe mit drei Stickstoffatomen. Es gibt drei Konstitutionsisomere, die sich in der Anordnung der Stickstoffe unterscheiden: 1,3,5-Triazine, 1,2,3-Triazine und 1,2,4-Triazine. (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Konstitutionsisomere von Triazin.

In der Literatur sind wegen der leichten Zugänglichkeit hauptsächlich 1,3,5-Triazine beschrieben. Aufgrund ihres elektronenarmen Charakters eignen sich die Triazine als Elektronentransportmaterialien. Durch geeignete Kombination mit einem Elektronendonator können 1,3,5-Triazinverbindungen als bipolare Matrixmaterialien vorliegen, die sowohl Elektronen als auch Löcher transportieren können. Im folgenden Kapitel wird ein kurzer Überblick über die in der Literatur bekannten bipolaren 1,3,5-Triazine gegeben und anschließend zwei neue 1,3,5-Triazin-basierte bipolare Matrixmaterialien vorgestellt. Es wird die Synthese, die Charakterisierung der thermischen, optischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie die Verwendung der beiden Verbindungen als Matrixmaterial in phosphoreszenten organischen Leuchtdioden beschrieben.

5.1 Literaturbekannte bipolare 1,3,5-Triazine

In Abbildung 5.2 sind die chemischen Strukturen einiger bipolarer Triazinverbindungen gezeigt, die in der Literatur als Matrixmaterialien für OLEDs verwendet wurden.

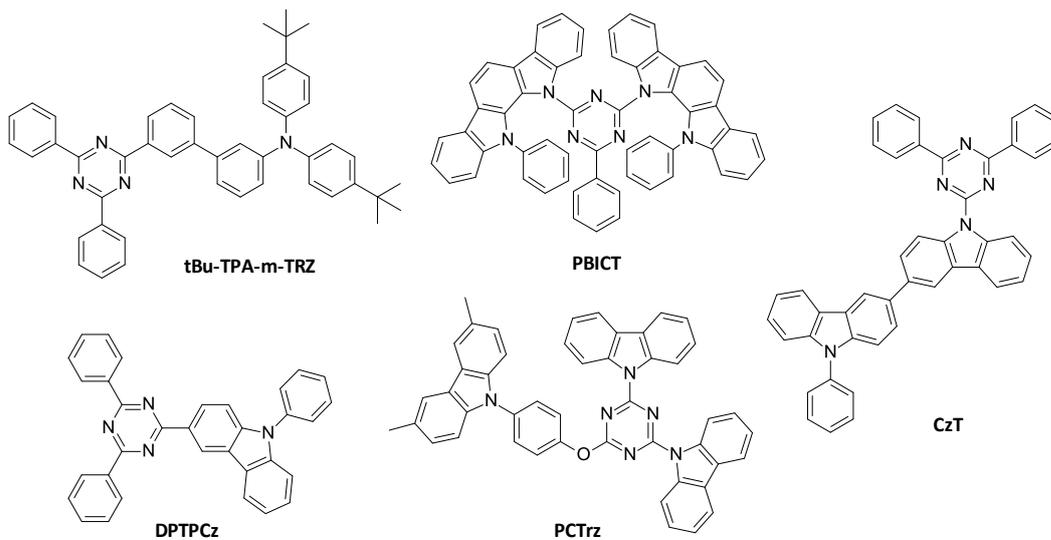


Abbildung 5.2: Chemische Strukturen einiger literaturbekannter bipolarer Triazin-Matrixmaterialien: 3-(N,N-Bis(4-t-butylphenyl)amino)-3'-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (**tBu-TPA-m-TRZ**), 2-Phenyl-4,6-bis(12-phenylindolo[2,3-a]carbazol-11-yl)-1,3,5-triazin (**PBICT**), 9-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9'-phenyl-3,3'-bicarbazol (**CzT**), 3-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9-phenyl-9H-carbazol (**DPTPCz**), 2,4-Biscarbazol-9-yl-6-(4-(3,6-dimethylcarbazol-9-yl)phenoxy)-1,3,5-triazine (**PCTrz**).

Das t-Bu-TPA-m-TRZ mit einer Triplettenergie von 2,70 eV zeigt in einem nicht optimierten OLED-Bauteil mit dem roten Emitter Ir(piq)₃ ($T_1 = 2,10$ eV) eine maximale Quanteneffizienz von ca. 8%. Die Trennung des elektronenleitenden Triphenyltriazins vom lochleitenden Triphenylamin erfolgt durch eine meta-Verknüpfung der beiden Phenyleinheiten.^[181] Im Gegensatz dazu wird im PBICT ($T_1 = 2,7$ eV) die Konjugation durch das Herausdrehen der sperrigen Indolocarbazoleinheiten aus der Triazinebene unterdrückt, wodurch der Elektronen- und Lochtransport auf voneinander getrennten Teilen des Moleküls abläuft. In einer OLED mit dem orangen Emitter bis(4-Phenylthieno[3,2-c]pyridinato-N,C2')iridium(III) acetylacetonat PO-01 ($T_1 = 2,2$ eV) konnte eine sehr hohe Quanteneffizienz von 24,5% bei einer Helligkeit von 1000 cd/m² erzielt werden. Zudem wird durch den ausbalancierten Ladungsträgertransport eine breite Rekombinationszone erhalten, das sich in einem geringen Abfall der Effizienz bei hohen Luminanzen (23,8% bei 10000 cd/m²) widerspiegelt.^[182] Die Trennung des Elektronen- und Lochtransportteils kann auch durch das Einbringen einer nicht-konjugierenden Etherbrücke wie in PCTrz erreicht werden. In einer OLED mit dem hellblauen Emitter Flrpic konnte eine maximale Quanteneffizienz von 7,8% erhalten werden, da die hohe Triplettenergie von PCTrz ($T_1 = 2,91$ eV) einen effizienten Energieübertrag auf den Emitter Flrpic ($T_1 = 2,62$ eV) ermöglicht.^[183] Mit CzT als

Matrixmaterial für den grünen Phosphoreszenzemitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ($T_1 = 2,42 \text{ eV}$) konnte eine maximale Effizienz von 14,3% erzielt werden. Trotz der relativ nahen Triplettenergie von 2,67 eV und den damit einhergehenden möglichen Energierücktransfer auf die Matrix konnte in einer Flrpic-basierten Diode ein max. EQE von 9,9% realisiert werden.^[184] Die besten Ergebnisse in OLEDs zeigte das Hostmaterial DPTPCz ($T_1 = 2,78 \text{ eV}$) mit maximalen Quanteneffizienzen von 21,2% mit den grünen Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ($T_1 = 2,40 \text{ eV}$) und 14,4% mit Flrpic, sowie einem niedrigen Effizienzverlust bei hohen Helligkeiten.^[185]

5.2 Konzept

Die in diesem Kapitel vorgestellte Materialklasse der bipolaren 1,3,5-Triazine basiert auf der Kombination einer lochleitenden Carbazol- und einer elektronenleitenden Triazineinheit in einem Molekül, ohne die Triplettenergie durch eine Konjugation der beiden Bestandteile zu erniedrigen. Das von Rothmann et al.^[183] verwendete Konzept beinhaltet eine Trennung des Elektronen- und Lochleiters durch eine nicht-konjugierende Etherbrücke, die jedoch kurze Lebenszeiten in OLEDs aufweisen. Durch den Gebrauch von verdrehten^[186] und meta-verknüpften^[132] Biphenylen konnte in den Arbeiten von Schrögel et al. die Konjugation von CBP-ähnlichen Materialien unterbrochen werden und hohe Triplettenergien erzielt werden. Durch die Kombination beider Konzepte erhält man bipolare Matrixmaterialien, bei denen der lochleitende Carbazolteil und der elektronenleitende Triazinteil durch eine vollaromatische, aber nicht-konjugierte Biphenylbrücke miteinander verbunden sind. In Folgendem werden die beiden bipolaren Matrixmaterialien 3-(Carbazol-9-yl)-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (**BPTRZ**) und 3-(Carbazol-9-yl)-6,6'-dimethyl-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (**MBPTRZ**) (Abbildung 5.3) vorgestellt und charakterisiert.

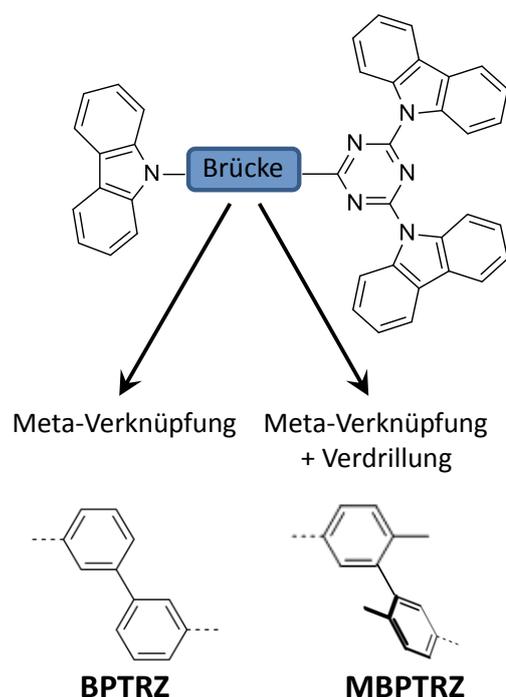


Abbildung 5.3: Ansätze zur Unterbrechung der Konjugation zwischen der elektronenleitenden Triazineinheit und der lochleitenden Carbazoleinheit durch eine meta-verknüpfte Biphenyleinheit in **BPTRZ** und einer zusätzlichen Verdrillung durch Methylgruppen in **MBPTRZ**.

Teile des Kapitels wurden in *Chemistry of Materials*^[187] und *Proc. SPIE*^[188] veröffentlicht.

5.3 Synthese der bipolaren 1,3,5-Triazine BPTRZ und MBPTRZ

In Abbildung 5.4 sind die einzelnen Schritte der Synthese zusammengefasst. Zunächst wurde der elektronenarme Triazinbaustein **1** durch eine nucleophile Substitution des Carbazols am Triazinkern hergestellt. Die Biphenyl-Brückeneinheiten wurden auf zwei unterschiedliche Wege synthetisiert. Für **BPTRZ** wurde durch eine Homokupplung aus 3-Bromphenylboronsäure die dihalogenierte Biphenyleinheit **2** hergestellt, während für **MBPTRZ** durch Iodierung von 2,2'-Dimethylbiphenyl die Diiodverbindung **3** erhalten wurde. Anschließend erfolgte in beiden Fällen die Monosubstitution mit Carbazol mittels einer Ullmann-Kupplung und die Borylierung durch eine Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion. Abschließend wurde durch eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung der Triazinbaustein **1** mit den Brückenelementen **6** bzw. **7** verbunden.

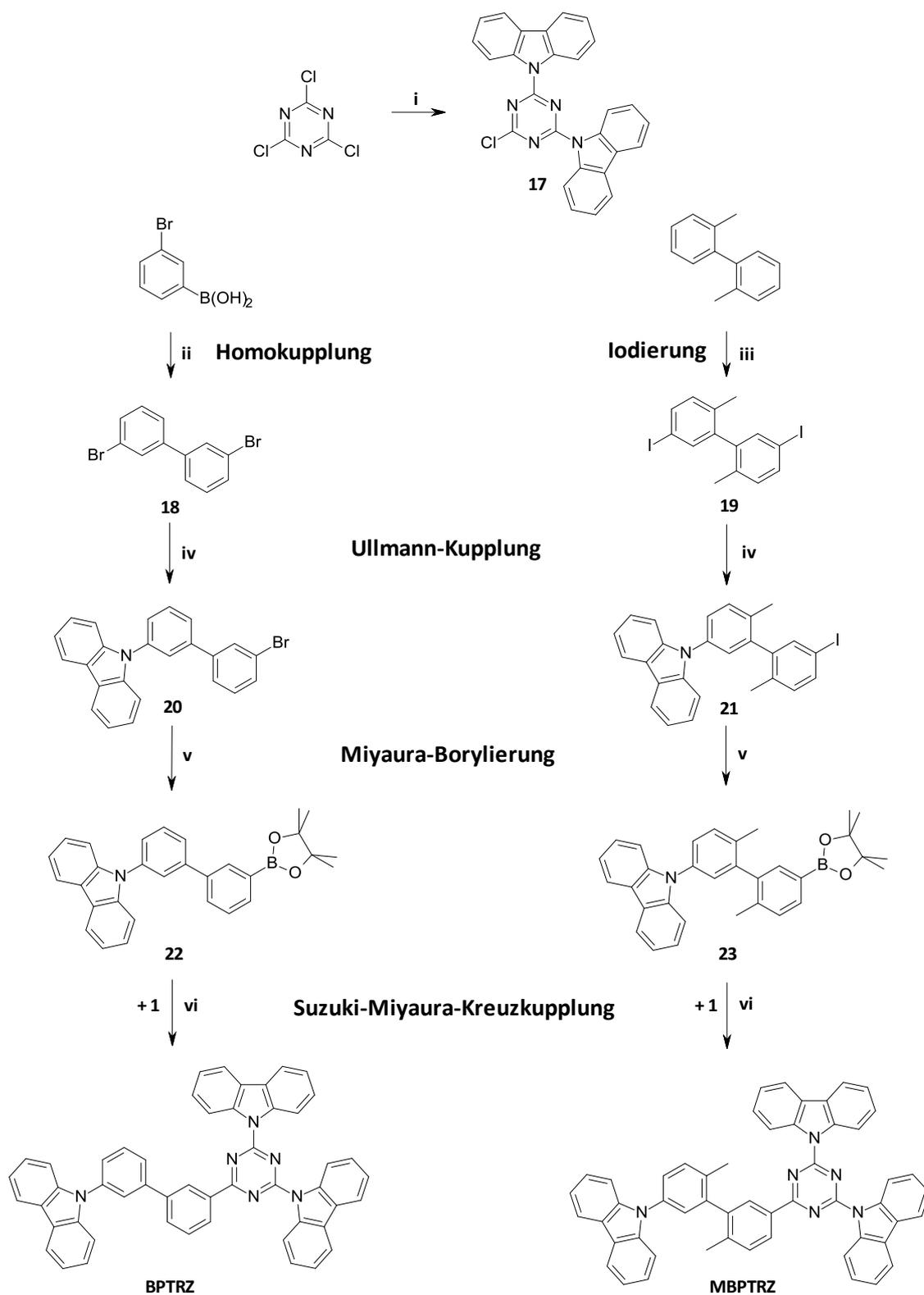


Abbildung 5.4: Syntheschema der Matrixmaterialien **BPTRZ** und **MBPTRZ**. Reaktionsbedingungen: i) 2 äquiv. Carbazol, n-BuLi, THF, Rückfluss, 6 h. ii) CuCl, Methanol, RT, 4 h. iii) I₂/HIO₃, CHCl₃, H₂SO₄, AcOH, H₂O, 80 °C, 6,5 h. iv) Carbazol, CuI, trans-1,2-Diaminocyclohexan, K₃PO₄, Dioxan, Rückfluss, 20 h. v) Bis(pinacolato)diboron, PdCl₂(dppf), KOAc, DMSO, 80 °C, 3 h. vi) Pd₂dba₃, PCy₃, K₃PO₄, H₂O, Dioxan, Toluol, 90 °C, 20 h.

5.3.1 Nucleophile Substitution zum 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-chlor-1,3,5-triazin **17**

Die Herstellung erfolgte durch eine nucleophile Substitution am Cyanurchlorid mit zwei äquivalenten Carbazol. Allgemein ist der Grad der Substitution am Cyanurchlorid abhängig von der Art des Nucleophils, der Temperatur sowie der aktuellen Anzahl an Ringsubstituenten.^[189] Durch die stufenweise Deaktivierung der Chloratome am Triazinkern nach der Substitution mit einem elektronenschiebenden Carbazolmolekül kann die Anzahl der Carbazol-Substituenten auf der Stufe der Disubstitution angehalten werden.

Für die Reaktion des Carbazols mit Cyanurchlorid wird zunächst im ersten Schritt das Carbazol mit Butyllithium zu einer Organo-Lithium-Verbindung umgesetzt, um die Reaktivität des Nucleophils zu erhöhen. Im nächsten Schritt greift das Stickstoffatom des Carbazols am positivierten Kohlenstoffatom des Cyanurchlorids an und bildet unter Freisetzung von Lithiumchlorid nach zweifacher Substitution das 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-chlor-1,3,5-triazin **17**. Das ausgefällte Produkt wurde durch Heißfiltration aus Ethanol aufgereinigt. Die Ausbeute betrug 70%.

5.3.2 Homokupplung von 3-Bromphenylboronsäure

Die Synthese des 3,3'-Dibrombiphenyls **18** wurde mittels Homokupplung von 3-Bromphenylboronsäure mit CuCl als Katalysator in Luftatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Mechanismus für die Homokupplung von Arylboronsäuren ist noch nicht vollständig aufgeklärt. In der Literatur werden drei verschiedene Reaktionswege vorgeschlagen (Abbildung 5.5).^[190]

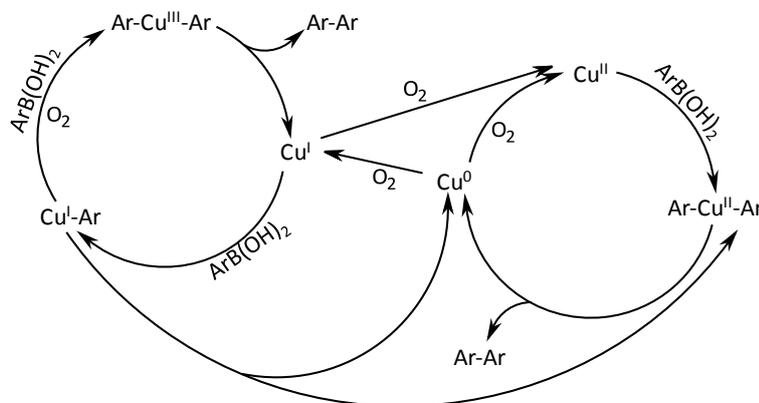


Abbildung 5.5: Vorgeschlagene Mechanismen für die kupferkatalysierte Homokupplung von Arylboronsäuren.^[190]

Der erste Reaktionsweg beinhaltet den $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ -katalysierten Zyklus. Transmetallierung der Arylboronsäure mit Cu^{I} führt zu $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Ar}$, die mit einer weiteren Arylboronsäure in Anwesenheit von Sauerstoff $\text{Ar-Cu}^{\text{III}}\text{-Ar}$ bildet. Diese Spezies gibt Cu^{I} durch eine reduktive Eliminierung des Homokupplungsproduktes Ar-Ar frei. Der zweite Weg ist der $\text{Cu}^{\text{0}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -katalysierte Zyklus. Eine doppelte Transmetallierung von Cu^{II} mit zwei Molekülen Arylboronsäure ergibt $\text{Ar-Cu}^{\text{II}}\text{-Ar}$, welches Cu^{0} durch reduktive Eliminierung des Produktes Ar-Ar freisetzt. Die Oxidation an Luft regeneriert Cu^{II} aus Cu^{0} . Die dritte Möglichkeit ist ein $\text{Cu}^{\text{0}}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zyklus, in der das Zwischenprodukt $\text{Ar-Cu}^{\text{II}}\text{-Ar}$ entweder durch eine doppelte Transmetallierung von Cu^{II} mit zwei Molekülen Arylboronsäure oder durch eine Disproportionierung von Ar-Cu^{I} gebildet wird.

Nach der Aufreinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie betrug die Ausbeute des 3,3'-Dibrombiphenyls **18** 60%. Versuche mit Cu^{II} als Katalysator ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) nach einer Vorschrift von Demir et al.^[191] führten zu geringeren Ausbeuten an Biphenyl (max. 36%), weshalb angenommen wird, dass die Homokupplung von Arylboronsäuren wahrscheinlich über den $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ -katalysierten Zyklus verläuft.^[190] Die in der Literatur^[192,193] vorgeschlagenen Systeme mit Pd^{II} als Katalysator (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) und zusätzlicher Base resultierten in keiner Umsetzung des Eduktes.

5.3.3 Iodierung von 2,2'-Dimethylbiphenyl

Das 2,2'-Dimethylbiphenyl wurde zweifach jeweils in para-Position zu den Methylgruppen mittels einer elektrophilen aromatischen Substitution iodiert. Für die Iodierung des Biphenyls wurde das gleiche System wie für die Iodierung des 2-Bromdibenzofurans in Kapitel 4.3.4 verwendet, d.h. Iod/Iodsäure und H_2SO_4 in einem Lösungsmittelgemisch aus Essigsäure, Wasser und Chloroform. Der Mechanismus der Reaktion ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

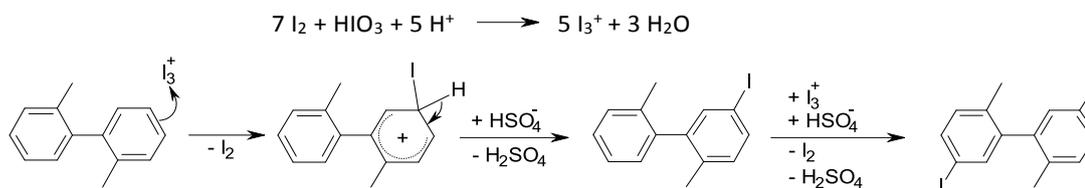


Abbildung 5.6: Reaktionsmechanismus der zweifachen Iodierung von 2,2'-Dimethylbiphenyl.

Nach der Bildung des I_3^+ aus Iod und Iodsäure greift das aktivierte Elektrophil in para-Stellung der Methylsubstituenten im Biphenyl an, da dort die höchste Elektronendichte vorliegt. Die Stabilisierung des gebildeten Kations erfolgt durch mesomere Grenzstrukturen im Aromaten (Wheland-Komplex). Nach Abstraktion des Protons in Anwesenheit von Hydrogensulfat-Anionen erhält man das monosubstituierte Produkt, das analog eine weitere Substitutionsreaktion eingeht.

Bei der Aufarbeitung wurde das überschüssige Iod durch Zugabe einer Natriumhydrogensulfid-Lösung entfernt und das Rohprodukt aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Die mäßige Ausbeute von 32% für das 3,3'-Diiod-6,6'-dimethylbiphenyl **19** konnte auf die Bildung von mono-, tri- und tetraiodierte Biphenyle zurückgeführt werden.

5.3.4 Ullmann-Kupplung

Die Ullmann-Kupplung beschreibt die kupferkatalysierte Kupplung eines Nucleophils mit einem Arylhalogenid. Hier wurde die C-N-Bindung durch die Umsetzung des dihalogenierten Biphenyls **18** bzw. **19** mit einem äquivalent Carbazol nach einer Vorschrift der Arbeitsgruppe von Buchwald^[194] erreicht. Als effektives Katalysatorsystem wurde Kupfer(I)-iodid und racemisches trans-1,2-Diaminocyclohexan als Ligand in Anwesenheit von Kaliumphosphat als Base verwendet. Der Mechanismus der Ullmann-Kupplung ist in Kapitel 4.3.3, Abbildung 4.22 gezeigt.

Nach Abtrennung des zweifach carbazolsubstituierten Biphenyls als Nebenprodukt mittels Säulenchromatographie ergab sich eine Ausbeute von 47% für **20** bzw. 48% für **21** mit der Ullmann-Kupplung.

5.3.5 Miyaura-Borylierung

Die für die abschließende Suzuki-Miyaura-Kupplung benötigte Aryl-Bor-Verbindung wurde durch die Miyaura-Borylierung hergestellt. Durch die palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Bis(pinacolato)diboron erhält man Boronsäureester, die im Vergleich mit den Boronsäuren stabiler sind. Zudem lassen sie sich leichter säulenchromatographisch aufreinigen. Der Mechanismus der Miyaura-Borylierung ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

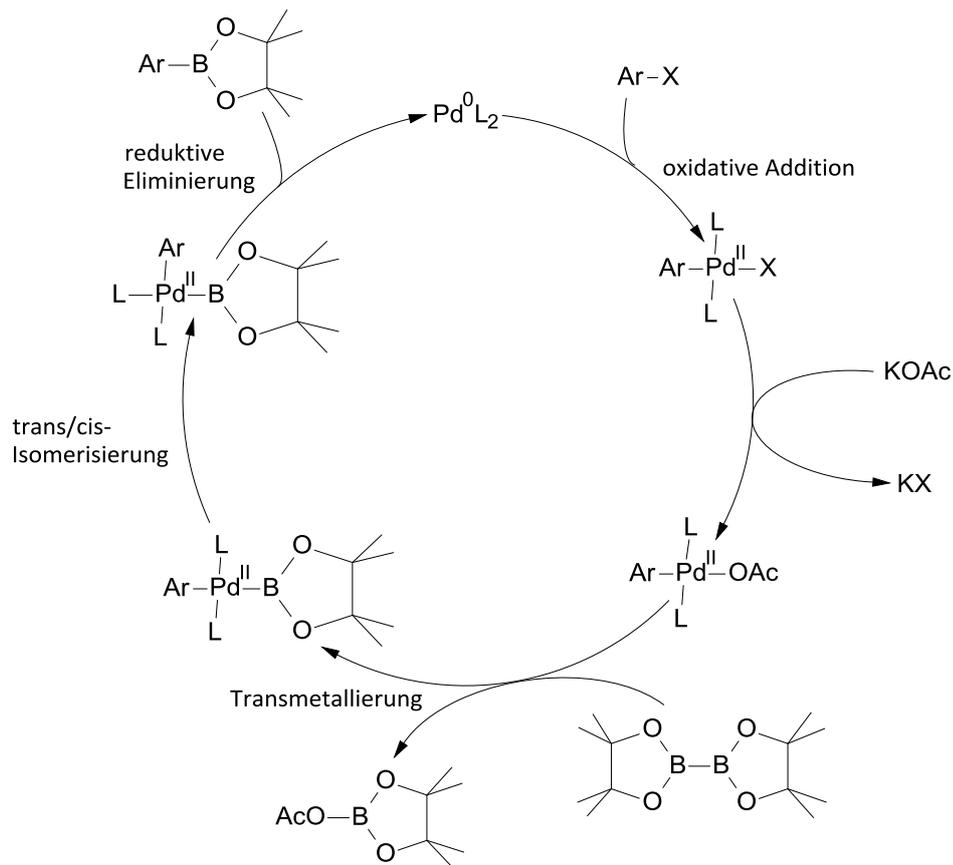


Abbildung 5.7: Mechanismus der Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Bis(pinacolato)diboron (Miyaura-Borylierung).

Die Reaktion wird durch die Verwendung von polaren Lösungsmitteln beschleunigt (DMSO > DMF > Dioxan > Toluol).^[195] Neben den Pd^0 -Katalysatoren werden auch häufig Pd^{II} -Prekatalysatoren eingesetzt, die in situ zu der aktiven Pd^0 -Spezies reduziert werden. Wichtig für den Erfolg der Borylierungsreaktion ist die richtige Auswahl der Base, da ein durch Basen wie K_2CO_3 und K_3PO_4 zu stark aktiviertes Produkt zu der konkurrierenden Suzuki-Kupplung zwischen dem Arylhalogenid (Edukt) und dem Arylboronsäureester (Produkt) führt. Als geeignete Basen wurden demnach KOAc ^[195] und KOPh ^[196] für die selektive Kreuzkupplung durch die Gruppe von N. Miyaura bestimmt. Die Rolle der Base wird auf die Beschleunigung des Transmetallierungsschrittes zugeschrieben. Ein Mechanismus sieht vor, dass die Base an das Bor-Atom koordiniert und dadurch ihre Nucleophilie für die Transmetallierung am Palladium(II)-halogenid erhöht. Jedoch konnte durch B-NMR-Spektroskopie die Koordinierung des Acetats ans Bor unter Bildung einer tetraedrischen, aktivierten Spezies nicht wie bei der Suzuki-Kupplung nachgewiesen werden. Wahrscheinlicher ist, dass nach der

oxidativen Addition des Arylhalogenids eine Acetoxypalladium(II)-Verbindung gebildet wird, die reaktiver für die Transmetallierung mit Bis(pinacolato)diboron ist als das Arylpalladium(II)-halogenid. Die erhöhte Reaktionsrate der Transmetallisierung des Acetoxypalladium-Komplexes ist durch die hohe Reaktivität der Pd-O-Bindung begründet, die nach dem HSAB-Prinzip (*Hard and Soft Acids and Bases*) eine Kombination aus weicher Säure (Pd) und harter Base (O) darstellt. Zudem wird die Reaktion durch die hohe Sauerstoffaffinität des Bor-Atoms begünstigt. So wird im Transmetallisierungsschritt die für die Spaltung der Bor-Bor-Bindung aufgewendete Energie durch die bei der Bildung der Bor-Sauerstoff-Bindung freiwerdende Energie kompensiert. Nach der Transmetallisierung erfolgen eine trans/cis-Isomerisierung und anschließend die reduktive Eliminierung des Produktes unter Rückgewinnung des Palladiumkatalysators.

Bei der Synthese der Verbindungen **22** und **23** wurde PdCl₂(dppf) als Katalysator, KOAc als Base und DMSO als Lösungsmittel verwendet. Um die Ausbeuten zu verbessern, wurde bei der Aufarbeitung auf eine Säulenchromatographie verzichtet, da Kieselgel mit dem Boronsäureester stark wechselwirkt. Die Ausbeuten betragen 87% (**22**) bzw. 85% (**23**).

5.3.6 Suzuki-Miyaura-Kupplung

Die Suzuki-Miyaura-Kupplung verwendet Organobor-Verbindungen und Arylhalogenide zur palladium-katalysierten C-C-Verknüpfung^[197] und erzielt ähnliche Ausbeuten wie die Stille-Kupplung mit Organostannanen. Ein Vorteil der Suzuki-Kreuzkupplung liegt in der geringeren Toxizität der Organoborane im Vergleich zu den Organostannanen bei der Stille-Kupplung. Die Toleranz bezüglich funktioneller Gruppen ist sehr hoch, lediglich eine Basenlabilität der Edukte verhindert den Einsatz der Suzuki-Kupplung. Moderne Katalysatorensysteme erlauben die Umsetzung zwischen unterschiedlichen Organobor-Verbindungen (z.B. Boronsäuren, Dialkyl- oder zyklische Boronsäureester) mit Halogeniden und Pseudohalogeniden wie Triflate. Die Reaktivität der Halogenide nimmt dabei in Abhängigkeit von der Abgangsgruppen in folgender Reihe ab: I > OTf > Br >> Cl.^[197] Lange Zeit konnten Arylchloride, wenn sie nicht durch elektronenarme Heteroaromaten oder durch elektronenziehende Substituenten aktiviert wurden, aufgrund der starken C-Cl-Bindung nicht über Pd-katalysierte Reaktionen verknüpft

werden.^[198] Erst mit der Einführung von sterisch anspruchsvollen Phosphinliganden am Palladiumkatalysator gelang die Kupplung von nicht aktivierten Arylchloriden.^[199] Der Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Kupplung entspricht dem Katalysemechanismus aller übergangsmetallvermittelten Aryl-Aryl-Kreuzkupplungsreaktionen und ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

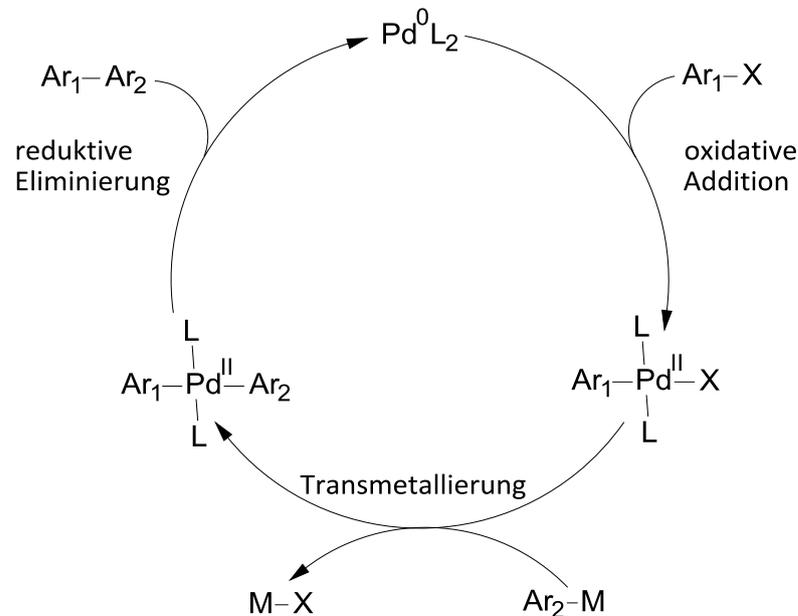


Abbildung 5.8: Allgemeiner Mechanismus der Aryl-Aryl-Kreuzkupplungsreaktionen.

Zunächst bildet das Arylhalogenid mit dem Pd^0 -Komplex durch oxidative Addition ein Pd^{II} -Komplex, das anschließend durch eine Transmetallierung mit einer Organometallverbindung zum Aryl- Pd^{II} -Aryl-Komplex führt. Im Falle der Suzuki-Kupplung entspricht dabei die Organometallverbindung einer Boronsäure oder eines Boronsäureesters ($\text{M} = \text{B}(\text{OH})_2, \text{B}(\text{OR})_2$). Durch die reduktive Eliminierung wird schließlich das Aryl-Aryl-Kupplungsprodukt erhalten und der Katalysator zurückgewonnen.^[197] Die Suzuki-Kupplung beinhaltet die Verwendung einer Base, die für die Transmetallisierung benötigt wird. Der Grund dafür liegt in der Eigenschaft der dreifach koordinierten Borspezies, Lewis-sauer zu sein. Damit der Arylrest der Organoboronspezies effektiv zu dem Metallzentrum Pd übertragen werden kann, muss ein vierter Ligand unter Bildung eines vierfach koordinierten „at“-Komplexes angelagert werden, um den starken kovalenten Charakter der Organoboron-Verbindung aufzuheben.^[200] Hierfür werden in der Literatur zwei Mechanismen vorgeschlagen, die in Abbildung 5.3 gezeigt sind.

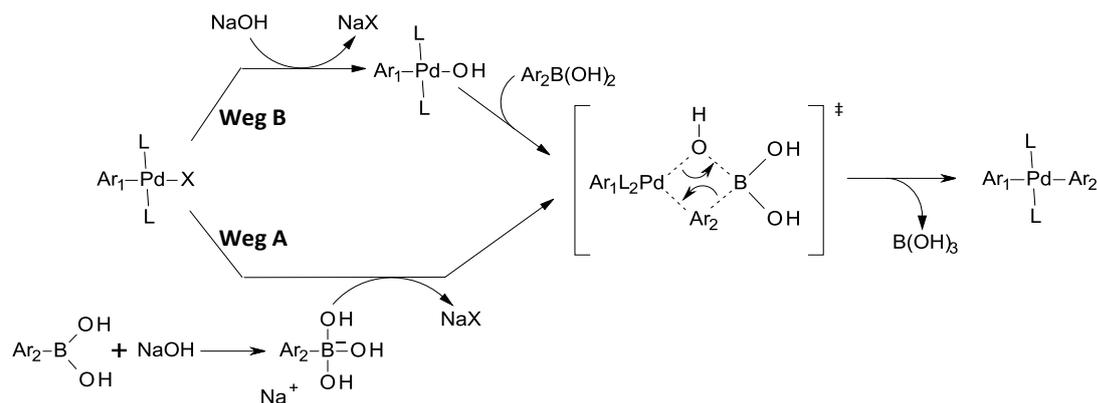


Abbildung 5.9: Vorgeschlagene Mechanismen für den Baseneinfluss im Transmetallierungsschritt der Suzuki-Miyaura-Kupplung.

Im Weg A wird eine vierfach koordinierte Borspezies vorgebildet, die mit der Zwischenstufe der oxidativen Addition ($\text{Ar}_1\text{L}_2\text{PdX}$) koppelt, um ihren organischen Rest zu übertragen (Boronat-Weg). Im zweiten Mechanismus (Weg B) wird zunächst durch Baseneinfluss das Halogenid durch eine Hydroxygruppe ausgetauscht. Der Hydroxyligand am Palladiumkatalysator wirkt nun als Lewis-Base gegenüber der dreifach koordinierten Borspezies und bewirkt die Ausbildung des „at“-Komplexes. (Oxo-Palladium-Weg). In beiden Fällen wird der viergliedrige Übergangszustand (Bor-At-Komplex) ausgebildet, der mit der Übertragung des Arylrestes vom Bor auf das Palladium unter Eliminierung der Borsäure die Transmetallierung abschließt.^[200]

Für die Suzuki-Kreuzkupplung der Boronsäureester **22** bzw. **23** mit 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-chlor-1,3,5-triazin **17** wurde als Katalysator Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), Tricyclohexylphosphin (PCy_3) als Ligand und Kaliumphosphat als Base eingesetzt. Die Aufreinigung erfolgte durch Aufkochen des Rohproduktes in Essigsäureethylester und Heißfiltration des Produktes als Feststoff. Um Reinheiten von über 99,5% laut GPC zu erhalten, wurden die Produkte durch Zonensublimation weiter aufgereinigt. Die Ausbeuten betragen für **BPTRZ** 52% und für **MBPTRZ** 92%. Zur Charakterisierung wurden neben ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie auch massenspektroskopische Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der thermischen, optischen und elektrochemischen Untersuchungen sowie die OLED-Daten der beiden Matrixmaterialien **BPTRZ** und **MBPTRZ** werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften der beiden Matrixmaterialien **BPTRZ** und **MBPTRZ** werden mit Hilfe der TGA- und DSC-Messungen unter Stickstoff bestimmt. Die thermische Stabilität sowie die Sublimierbarkeit der beiden Substanzen wurden zunächst mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. In Abbildung 5.10 sind die TGA-Kurven von **BPTRZ** und **MBPTRZ** gezeigt.

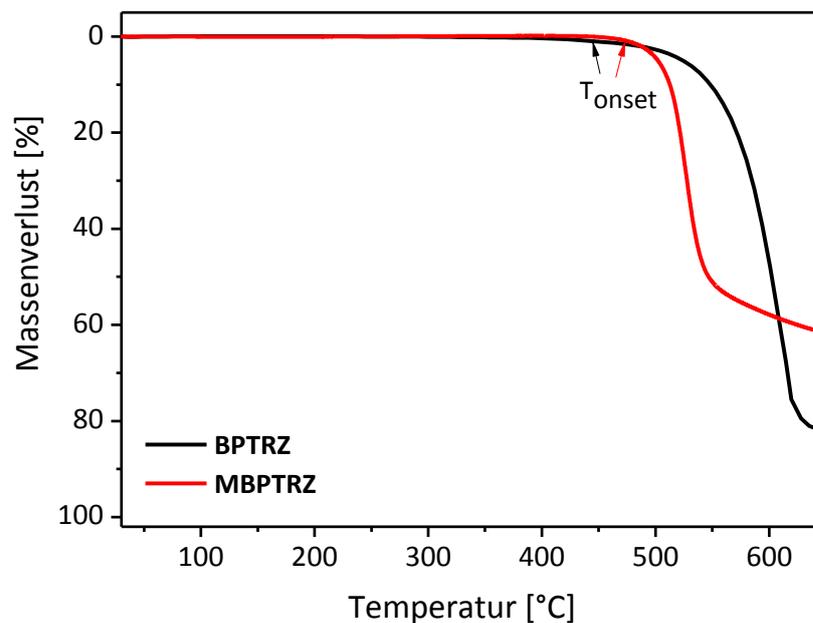


Abbildung 5.10: TGA-Kurven der Matrixmaterialien **BPTRZ** und **MBPTRZ** (Heizrate 10 K/min; N₂).

Beide Materialien besitzen thermische Stabilitäten von über 400 °C. Einen Gewichtsverlust von 1% (T_{onset}) ist bei 445 °C für **BPTRZ** und 475 °C für **MBPTRZ** zu beobachten. Diese Werte liegen mehr als 150 °C über den Sublimationstemperaturen der beiden Materialien und belegen ihre hohe thermische Stabilität. Die einstufige Massenabnahme sowie der hohe Massenverlust von 82% bei 650 °C für **BPTRZ** weisen darauf hin, dass das Material aus dem Probengefäß sublimiert. Der geringere Massenverlust von 61% für **MBPTRZ** hingegen deutet auf eine Zersetzung der Substanz während der TGA-Messung unter Normaldruck hin. Die beiden Materialien sind aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität und der Sublimationsneigung für eine Verarbeitung durch Aufdampfen gut geeignet.

Für die Untersuchung der morphologischen Eigenschaften mittels DSC wurden von beiden Substanzen drei Aufheiz- und drei Abkühlkurven bei einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter Stickstoff aufgenommen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Die DSC-Kurven der beiden Verbindungen **BPTRZ** und **MBPTRZ** sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

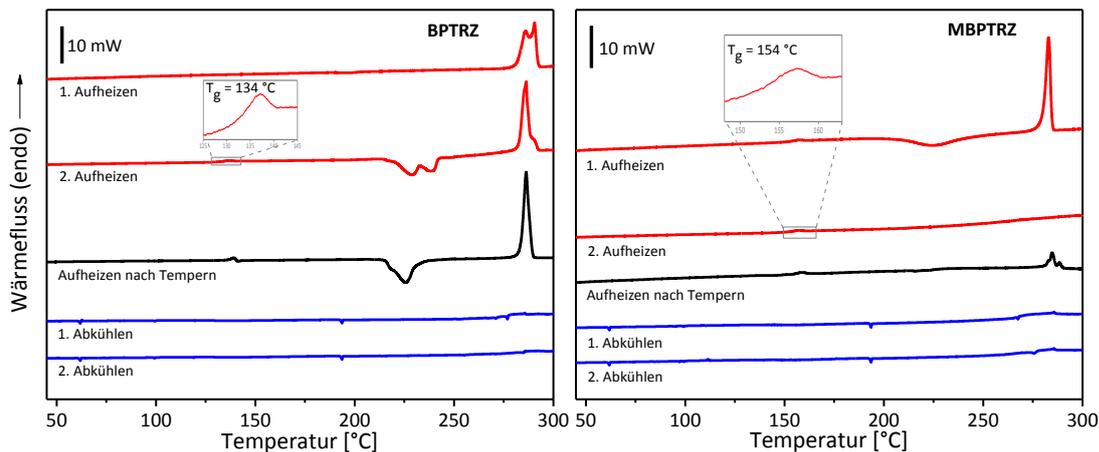


Abbildung 5.11: DSC-Kurven von **BPTRZ** (links) und **MBPTRZ** (rechts). Dargestellt sind jeweils die ersten zwei Aufheiz- und Abkühlkurven sowie eine Aufheizkurve nach Tempern der amorphen Phase bei 100 °C für 18 Stunden. Die fünffache Vergrößerung der 2. Aufheizkurve zeigt den Glasübergang (Messbedingungen: Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N₂).

Da sich die 3. Aufheiz- und Abkühlkurve mit dem 2. Zyklus deckt, ist Reproduzierbarkeit gegeben und auf die Darstellung des 3. Zyklus konnte zur besseren Anschaulichkeit verzichtet werden. Die Bestimmung der Übergangstemperaturen erfolgte aus der Auswertung der zweiten Aufheiz- und Abkühlkurve, um mögliche Effekte aus der Aufarbeitung und der Probenpräparation auszuschließen. Die ermittelten Werte der thermischen Eigenschaften aus den DSC- und TGA-Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Thermische Eigenschaften der beiden Materialien **BPTRZ** und **MBPTRZ**.

T_g : Glasübergangstemperatur; T_m : Schmelztemperatur; T_c : Kristallisationstemperatur; T_{onset} : Temperatur, bei der 1% Masseverlust in der TGA auftritt (Heiz-/Kühlrate 10 K/min, N₂).

	T_g [°C]	T_m [°C]	T_c [°C]	T_{onset} [°C]
BPTRZ	134	286, 290	228, 236 ^a	445
MBPTRZ	154	284 ^b	225 ^b	475

^aNur beim Aufheizen beobachtbar. ^bNur in erster Aufheizkurve sichtbar.

BPTRZ besitzt in der ersten Aufheizkurve der DSC einen doppelten Schmelzpeak bei 286 und 290 °C. Während des Abkühlens ist kein Phasenübergang zu sehen und das Material erstarrt in der amorphen Phase. Beim zweiten Aufheizen ist ein Glasübergang bei 134 °C zu erkennen, der von zwei exothermen Peaks bei 228 und 236 °C gefolgt wird. Diese sind der Rekristallisation der Substanz zuzuschreiben, die aufgrund der erhöhten thermischen Energie zu einer Reorganisation des Systems führen und eine Erhöhung der Kristallinität zur Folge hat. Das Schmelzen von **BPTRZ** erfolgt wiederum bei 286 und 290 °C. Um die Stabilität der amorphen Phase, die beim Abkühlen aus der Schmelze entsteht, zu testen, wurde die Probe für 18 Stunden bei 100 °C getempert. Die Wahl der Temperatur erfolgte nach dem Gesichtspunkt, dass beim Betrieb einer OLED eine Bauteiltemperatur von 100 °C nicht überschritten werden sollte. In der Aufheizkurve nach dem Tempern zeigen sich wieder eine Rekristallisation bei 226 °C und eine Schmelze bei 286 °C. Die Enthalpie des Rekristallisationspeaks ist dabei annähernd so groß wie die Schmelzenthalpie (80%). Dies führt zu der Annahme, dass **BPTRZ** beim Tempern amorph bleibt und erst beim Aufheizen oberhalb von 200 °C in der DSC zu kristallisieren beginnt.

MBPTRZ weist einen Rekristallisationspeak im Bereich von 210 bis 240 °C und einen endothermen Peak bei 283 °C auf, der dem Schmelzpunkt des Materials zugeordnet wird und nur in der ersten Aufheizkurve zu sehen ist. Beim Abkühlen erstarrt das Material in der amorphen Phase ohne Kristallisation. Beim anschließenden Aufheizen bleibt die Substanz im amorphen Zustand und zeigt eine Glasübergangsstufe bei 154 °C. Die zusätzlichen Methylgruppen am Biphenyl im **MBPTRZ** führen im Gegensatz zum **BPTRZ** zu einer starken Verdrillung in der Molekülgeometrie, wodurch eine geordnete Struktur für die Kristallisation unterdrückt wird und das Material den stabilen amorphen Zustand beibehält. Nach dem Tempern der Probe bei 100 °C für 18 Stunden ist ein kleiner Schmelzpeak bei 284 °C in der DSC zu erkennen. Die Schmelzenthalpie entspricht dabei ca. 16% der ursprünglichen Enthalpie beim ersten Aufheizen. Die Kristallisation erfolgte entweder direkt beim Tempern bei 100 °C oder durch eine Rekristallisation beim Aufheizen in der DSC, wobei der Rekristallisationspeak durch einen breiten Übergang nicht zu sehen ist.

Die hohe Rekristallisationstemperatur im Bereich von 210 bis 240 °C für **BPTRZ** sowie der geringe Anteil an Rekristallisation nach Tempern bei 100 °C für **MBPTRZ** veranschaulicht die Stabilität des Glaszustandes in reinen **BPTRZ** bzw. **MBPTRZ**. Desweiteren wird in OLEDs die Stabilität durch die Vermischung des Matrixmaterials mit einem Emitter weiter erhöht.

5.5 Optische Eigenschaften und DFT-Berechnungen

Die optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Hierfür wurden Filme der beiden Verbindungen **BPTRZ** und **MBPTRZ** aus einer Toluollösung mit der Konzentration von 20 mg/ml durch Spin-Coating hergestellt. Die Dicke der Filme von ca. 150 nm wurden mittels Dektak Profilmeter bestimmt. Die Dünnschichtabsorption und die Emissionsspektren für **BPTRZ** und **MBPTRZ**, sowie der Vergleichssubstanz N-Phenylcarbazol (NPC) sind in Abbildung 5.12 gezeigt. Die gesammelten Messergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Optische Eigenschaften der **BPTRZ**- und **MBPTRZ**-Filme.

$\lambda_{\text{Abs., Max}}$: Absorptionsmaxima; λ_{AK} : Absorptionskante; $\Delta E(S_0-S_1)$: optische Bandlücke ermittelt aus Absorptionskante; $\lambda_{\text{Fl., Max}}$: Fluoreszenzmaximum (Anregung: 330 nm; RT); $\lambda_{\text{Ph., Max}}$: Phosphoreszenzmaximum (Film: 2 Gew.-% Matrixmaterial in PMMA; Anregung: 337 nm; 5K); $\lambda_{\text{Ph., 0-0}}$: Wellenlänge des 0-0 Phosphoreszenzübergangs bei 5 K; $\Delta E(T_1-S_0)$: Triplett-Bandlücke ermittelt aus 0-0 Übergang des Phosphoreszenzspektrums bei 5 K.

	$\lambda_{\text{Abs., Max}}$ [nm]	λ_{AK} [nm]	$\Delta E(S_0-S_1)$ [eV]	$\lambda_{\text{Fl., Max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Ph., Max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Ph., 0-0}}$ [nm]	$\Delta E(T_1-S_0)$ [eV]
BPTRZ	239, 286, 330	405	3,06	431	490	459	2,70
MBPTRZ	232, 284, 329	385	3,22	440	471	441	2,81

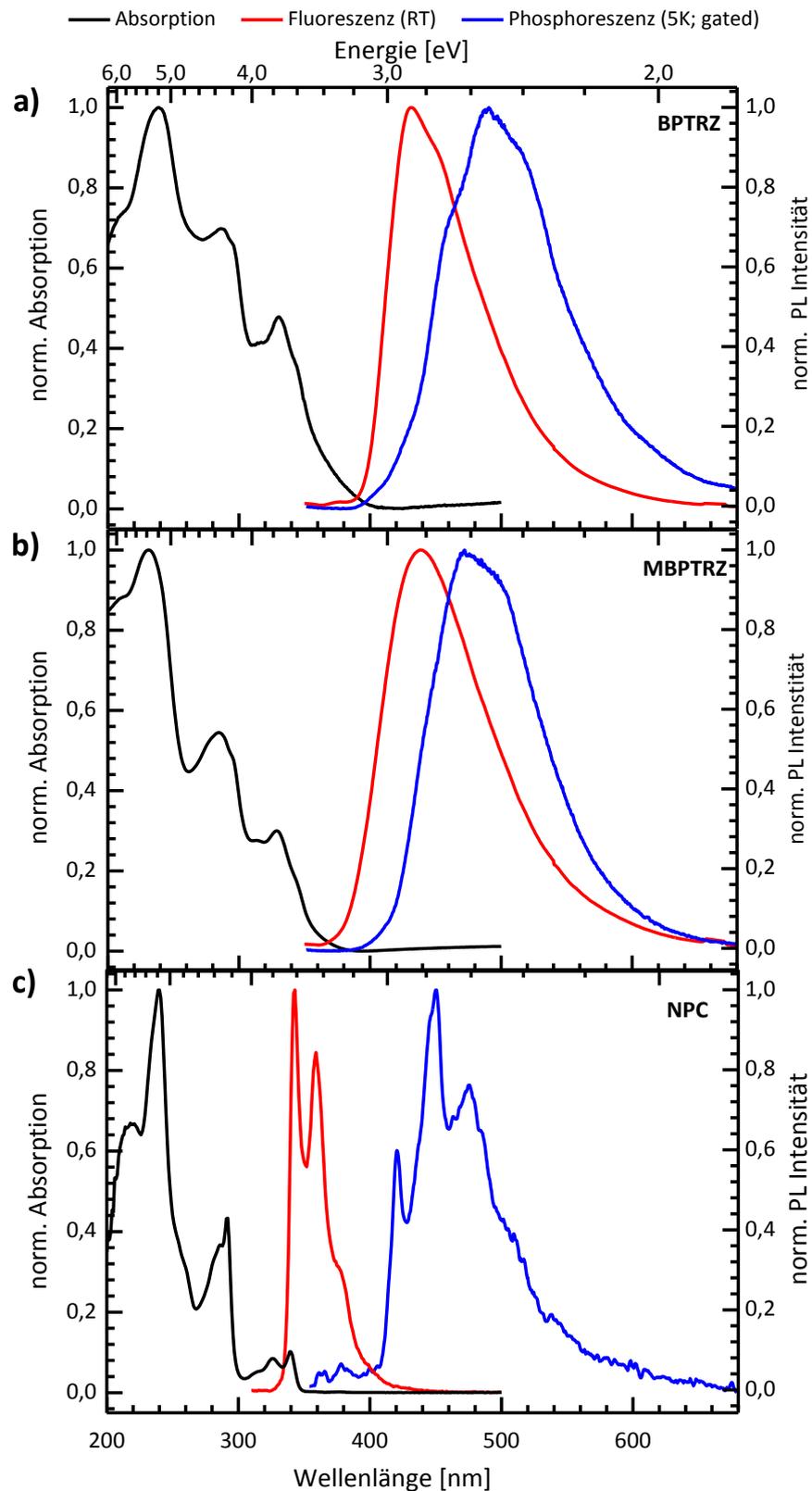


Abbildung 5.12: Absorptions- (schwarz), Fluoreszenz- (rot) und Phosphoreszenzspektren (blau) von **a) BPTRZ** **b) MBPTRZ** und **c) NPC**. Absorption und Fluoreszenz wurden von reinen Filmen bei Raumtemperatur aufgenommen, Phosphoreszenz von 2 Gew.-%-Filmen in PMMA bei 5 K. In jeder Teilabbildung entspricht die untere x-Achse der Wellenlänge und die obere Achse der Energie.

Die Absorptionsspektren von **BPTRZ** und **MBPTRZ** sind nahezu identisch. Mit ansteigender Photonenenergie weisen beide Verbindungen drei Banden mit ansteigender Oszillatorenstärke, sowie einen Ausläufer im Bereich von 3,44-3,10 eV (360-400 nm) auf. Im Gegensatz zur Referenzverbindung NPC sind diese Ausläufer ebenso in Lösungen von **BPTRZ** und **MBPTRZ** vorhanden. Die Bande mit der niedrigsten Anregungsenergie zeigt eine Schulter bei 3,60 eV (344 nm) und Peaks bei 3,76 und 3,92 eV (330, 316 nm). Dieses Paket besitzen einen gleichweiten Abstand von 160 meV, was einer typischen Hauptschwingungsenergie entspricht.^[201] Desweiteren stimmen die Peaks mit den Energien des 0-0, 0-1 und 0-2 Schwingungspeaks der ersten Absorptionsbande in NPC überein. In ähnlicher Weise verhält sich die zweite Absorptionsbande mit Ausschlägen bei 4,19, 4,34 und 4,49 eV (296, 286, 276 nm), die mit den Schwingungspeaks der zweiten Absorptionsbande des NPC zusammenfallen. Offensichtlich haben die angeregten Zustände in **BPTRZ** und **MBPTRZ** signifikante Beiträge von Übergängen, die auf den Carbazolhälften lokalisiert sind. Aus der Absorption der Substanzen lassen sich zudem Aussagen über deren Konjugation treffen. Ein Maß hierfür ist die optische Bandlücke $\Delta E(S_0-S_1)$, die aus der Absorptionskante λ_{AK} des Spektrums bestimmt wird. Mit der leichten Verdrillung im Biphenyl von **BPTRZ** wird eine optische Bandlücke von 3,06 eV erreicht. Durch die Einführung der zusätzlichen Methylsubstituenten am Biphenyl in **MBPTRZ** wird die Verdrillung auf ca. 90° vergrößert und die Konjugation zwischen dem Triazinteil und dem Carbazolteil verringert. Dies zeigt sich an der Verschiebung der Absorptionskante zu einer geringeren Wellenlänge von 385 nm bzw. der Vergrößerung der optischen Bandlücke auf 3,22 eV.

Die Emissionsspektren der Filme wurden auf zwei verschiedene Arten aufgenommen, um zwischen der kurzlebigen, intensiven Fluoreszenz und der schwachen, langlebigen Phosphoreszenz zu unterscheiden. Für die Fluoreszenzmessung wurde ein JASCO Lumineszenzspektrometer verwendet und die Verbindungen bei Raumtemperatur bei 3,75 eV (330 nm) angeregt. Um die Phosphoreszenz zu detektieren, wurden die Proben auf 5 K herabgekühlt, mit einem Laserpuls bei 3,68 eV (337 nm) angeregt und die Spektren mit einer ICCD-Kamera mit verzögerter Detektion aufgenommen. Nach einer Verzögerung von 1 μ s nach der Anregung, um die kurzlebige Fluoreszenz

auszublenden, wird die Blende für 10 ms geöffnet. Das Phosphoreszenzspektrum für **BPTRZ** zeigt Peaks mit Abständen von 160 meV zueinander bei 2,70, 2,54 und 2,39 eV (459, 488, 519 nm) und relativen Intensitäten, die den Schwingungspeaks im NPC-Phosphoreszenzspektrum ähneln. **MBPTRZ** besitzt im Grunde das gleiche Phosphoreszenzspektrum wie **BPTRZ**, jedoch um 110 meV zu höheren Energien verschoben und weniger strukturiert. Mit diesen Schwingungsabständen und relativen Intensitäten sehen die Phosphoreszenzspektren von **MBPTRZ** und **BPTRZ** wie das Phosphoreszenzspektrum von N-Phenylcarbazol aus, wengleich etwas verbreitert und um 140 meV für **MBPTRZ** und 250 meV für **BPTRZ** ins Rote verschoben. Aufgrund der zusätzlichen Verdrillung durch die Methylgruppen im Biphenyl konnte die Konjugation im **MBPTRZ** verringert werden und eine höhere Triplettenergie von 2,81 eV im Vergleich mit **BPTRZ** ($T_1 = 2,70$ eV) erzielt werden.

Im Gegensatz zu der Ähnlichkeit der Phosphoreszenzspektren zeigen die Fluoreszenzspektren von NPC und **BPTRZ** bzw. **MBPTRZ** deutliche Unterschiede auf. Für die Referenzverbindung N-Phenylcarbazol ist die Fluoreszenz mit schmalen Schwingungspeaks gut strukturiert und insbesondere ohne erkennbare Stokes-Verschiebung zwischen dem 0-0 Peak der Fluoreszenz und der Absorption. Die Fluoreszenzspektren von **MBPTRZ** und **BPTRZ** hingegen sind breiter und weisen eine ausgeprägte Energieverschiebung (Stokes-Verschiebung) zwischen dem Maximum des Fluoreszenzspektrums und entweder der Schulter oder dem Peak der ersten Absorptionsbande auf. Außerdem ist die Energiedifferenz zwischen den Fluoreszenzspektren von NPC und **BPTRZ** bzw. **MBPTRZ** viel größer als in den Phosphoreszenzspektren.

Um diese Spektren zu interpretieren, ist es sinnvoll DFT-Berechnungen (*Density Functional Theory*) der Grundzustandsgeometrie und der angeregten Zustände heranzuziehen, die mittels des Programmes Gaussian 03 mit dem B3LYP-Hybridfunktional berechnet wurden. In Abbildung 5.13 sind sowohl die Orbitalbilder der wichtigsten Zustände als auch die energetische Anordnung der Singulett- und Triplettenergien dargestellt.

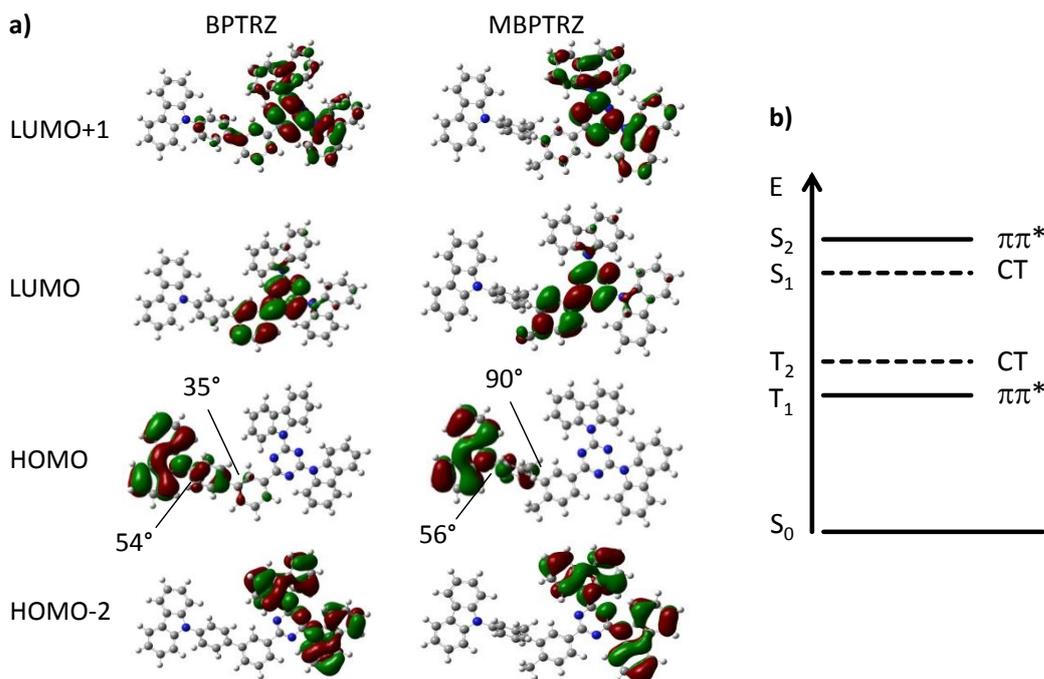


Abbildung 5.13: a) DFT-optimierte Grundzustandsgeometrie für **BPTRZ** (links) und **MBPTRZ** (rechts), zusammen mit den Orbitalen, die bedeutende Beiträge zum ersten und zweiten angeregten Singulettzustand liefern. Auch sind signifikante Torsionswinkel zwischen benachbarten Einheiten angegeben. b) Energieschema, das die Anordnung und den vorherrschenden Charakter des ersten und des zweiten angeregten Singulett- und Triplettzustandes andeutet.

In beiden Verbindungen bildet das zentrale Triazin mit den beiden benachbarten Carbazolen und dem benachbarten Phenylring des Biphenyls ein näherungsweise planares System. Der Torsionswinkel zwischen dem Triazinring und den benachbarten Carbazolen beträgt ca. 20° und zum benachbarten Phenylring 15° für **BPTRZ** und 11° für **MBPTRZ**. Diese annähernd planare Hälfte des Moleküls ist von der dritten Carbazoleinheit durch eine starke Verdrillung voneinander getrennt. Übereinstimmend mit der starken Verdrehung ist eine starke Lokalisation der Grenzorbitale. Während das HOMO auf dem Carbazolteil lokalisiert ist, ist das LUMO auf dem zentralen Triazinring und den benachbarten Phenylring begrenzt. In **BPTRZ** und **MBPTRZ** sind also unterschiedliche Molekülteile für den Transport von Elektronen und Löchern verantwortlich.

Aus den Betrachtungen zu den überwiegenden Übergängen der angeregten Zustände sieht man, dass der erste berechnete, angeregte Zustand S₁ hauptsächlich den Übergang vom Carbazol-basierten HOMO in das Triazin-basierte LUMO beinhaltet. In Übereinstimmung mit dem starken Ladungstransfer-Charakter (*charge transfer*, CT)

dieses Zustandes besitzt es keine Oszillatorenstärke. Der nächsthöhere angeregte Zustand S_2 wird 0,25 eV über S_1 berechnet und weist Oszillatorenstärke (0,08) auf. Der vorherrschende Übergang tritt vom HOMO-2 zum LUMO+1 auf. Es hat einen starken $\pi\pi^*$ -Charakter, der das π -System, welches sich über den zentralen Triazinring und den beiden benachbarten Carbazolen erstreckt, einbezieht. Der CT-Zustand S_1 wird dem schwachen Ausläufer des Absorptionsspektrums zugeordnet. Die breite und rotverschobene Fluoreszenz resultiert aus diesem S_1 -Zustand, nachdem durch geometrische Relaxation im angeregten Zustand und der damit einhergehenden Planarisierung ein etwas vergrößerter Überlapp der Wellenfunktion verursacht wird. Aufgrund des geringen Überlapp der Wellenfunktion zeichnen sich Ladungstransferzustände durch eine kleine Austauschenergie aus, so dass der zugehörige angeregte Triplettzustand energetisch nah erwartet werden kann. Im Gegensatz dazu ist die zu $\pi\pi^*$ -Übergängen zugeordnete Austauschenergie erheblich größer, typischerweise im Bereich von 0,7-1,0 eV.^[202] Dies bedeutet, dass der $\pi\pi^*$ -Übergang, der zum S_2 -Zustand beisteuert, zu einem großen Singulett-Triplett-Splitting von ca. 0,7-1,0 eV führt, während der CT-Typ in S_1 ein niedriges Singulett-Triplett-Splitting hervorruft. Da S_2 nur 0,25 eV über S_1 berechnet wird, besitzt der niedrigste angeregte Triplettzustand T_1 $\pi\pi^*$ -Charakter und der zweitniedrigste angeregte Triplettzustand T_2 CT-Charakter. Aus diesem Grund wird die Phosphoreszenz von **BPTRZ** und **MBPTRZ** einem auf $\pi\pi^*$ -Übergängen basierten Triplettzustand zugeordnet, wie z.B. der Übergang von HOMO-2 auf LUMO+1 in S_2 . Eine derartige Beteiligung von Carbazol-basierten Übergängen zwischen einem π -System, welches sich über zwei verbundene Carbazole ausbreitet, ist in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Schwingungsstruktur des Phosphoreszenzspektrums. Ein qualitatives Energieschema der Anordnung der angeregten Zustände ist in Abbildung 5.13b angegeben. Eine ähnliche Anordnung der Zustände wurde auch schon für verwandte Carbazolderivate mit Ladungstransfer-Charakter beobachtet.^[203] Die Anordnung der Singulettzustände kann durch die Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen bei Temperaturen von 5 K und bei Raumtemperatur bestätigt werden (Abbildung 5.14).

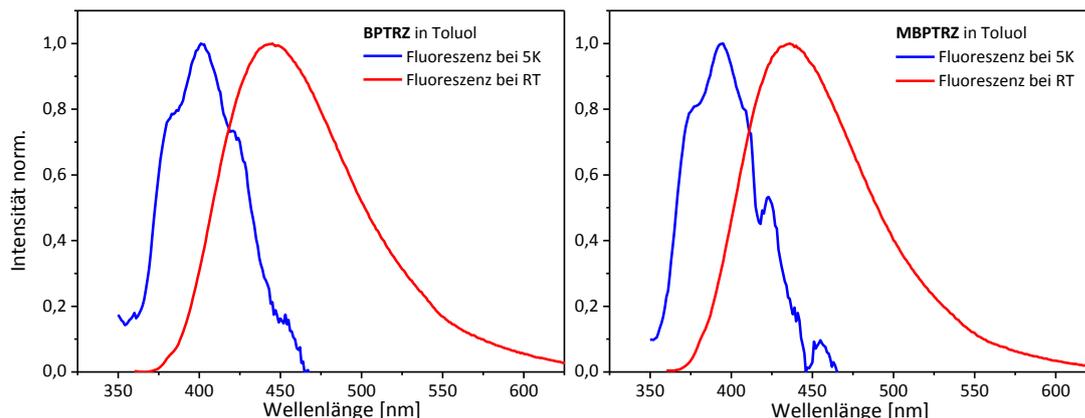


Abbildung 5.14: Fluoreszenzspektren von 10^{-4} mol/l-Lösungen von **BPTRZ** (links) und **MBPTRZ** (rechts) in Toluol bei 5 K und bei RT. Anregung: 340 nm.

Die Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen liegt bei geringeren Wellenlängen und somit höheren Energien als die Fluoreszenz bei Raumtemperatur. Dies kann anschaulich an den Potentialkurven des ersten und zweiten angeregten Singulettzustandes S_1 bzw. S_2 in Abbildung 5.15 erklärt werden. Durch Absorption erfolgt die Anregung aus dem Grundzustand in den lokal angeregten S_2 -Zustand nach dem Franck-Condon-Prinzip. Die Emission bei 5 K entspricht damit der prompten Fluoreszenz durch den Übergang vom S_2 - in den S_0 -Zustand. Die Emission aus dem S_1 -Zustand ist bei tiefen Temperaturen nicht möglich, da für den Übergang vom S_2 - auf den S_1 -Zustand eine energetische Barriere überwunden werden muss. Diese Barriere ergibt sich aus der unterschiedlichen Kernanordnung des lokal angeregten S_2 -Zustandes und des Charge-Transfer-Zustandes S_1 . Bei Raumtemperatur hingegen reicht die thermische Energie aus, um diese Barriere zu überwinden, so dass die Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand abläuft. Das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur ist im Vergleich zum Fluoreszenzspektrum bei 5 K ins Rote verschoben, weil einerseits der S_1 -Zustand energetisch niedriger liegt als der S_2 -Zustand und andererseits der Übergang in höhere Schwingungsniveaus des Grundzustand S_0 erfolgt. Aus den Fluoreszenzmessungen konnten somit die Ergebnisse aus den DFT-Berechnungen bestätigt werden.

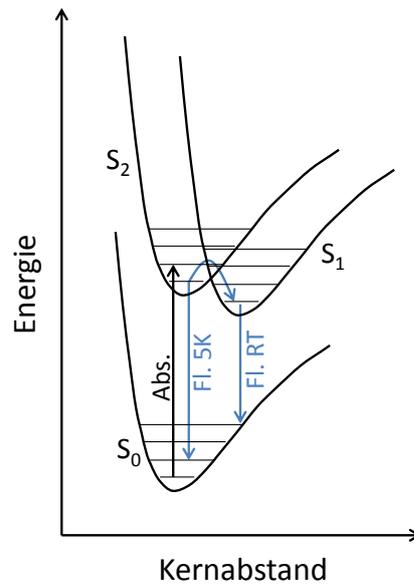


Abbildung 5.15: Potentialkurven des Grundzustandes S_0 und des ersten und zweiten angeregten Singulettzustandes S_1 bzw. S_2 . Die Energiebarriere zwischen S_2 und S_1 entsteht durch die unterschiedliche Kernanordnung des lokal angeregten S_1 - und des Charge-Transfer-Zustandes S_2 .

5.6 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Hierfür wurden 10^{-3} mol/l-Lösungen in Dichlormethan hergestellt und die Potentialkurven der Redoxvorgänge beim Durchlaufen von zehn Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen.

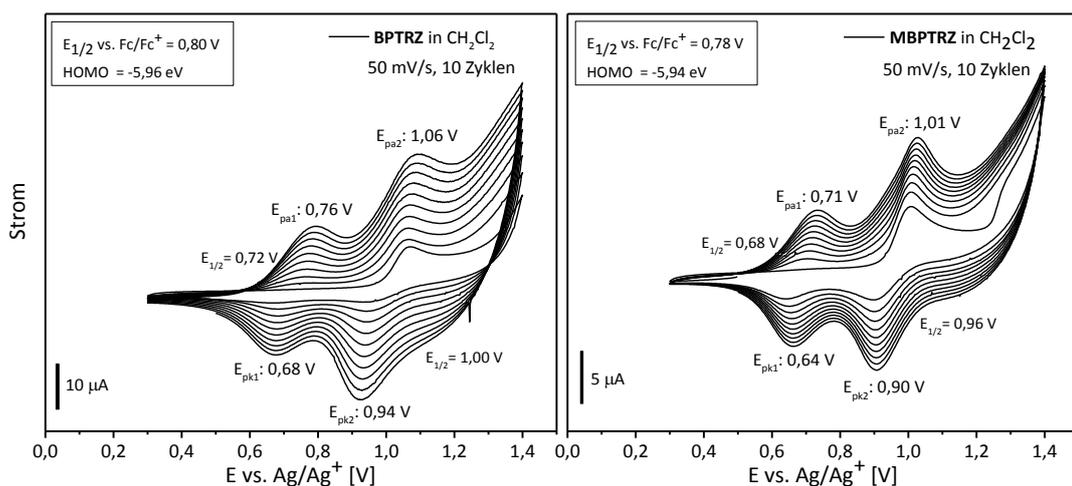


Abbildung 5.16: Cyclovoltammogramme von **BPTRZ** (links) und **MBPTRZ** (rechts) in Dichlormethan (Konz. 10^{-3} mol/l) mit 0,1 M TBAPF₆ als Leitsalz (10 Zyklen, 50 mV/s).

Die HOMO-Level werden aus dem Halbstufenpotential der ersten Oxidation bezüglich zu Ferrocen bestimmt und die LUMO-Level durch Addition der optischen Bandlücke zu

den HOMO-Levels berechnet. Aus den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 5.16 wird die erste Oxidation bei Halbstufenpotentialen von 1,00 und 0,96 V für **BPTRZ** und **MBPTRZ** relativ zum Referenzsystem Ag/Ag^+ beobachtet. Durch Zugabe von Ferrocen als internem Standard kann das auf Ferrocen bezogene Redoxpotential ($E_{1/2, \text{ox. vs. Fc}/\text{Fc}^+}$) zu 0,80 V für **BPTRZ** und 0,78 V für **MBPTRZ** ermittelt werden. Mit dem bekannten HOMO-Niveau von Ferrocen von $-4,8 \text{ eV}$ ^[178] berechnen sich die HOMO-Energien zu $-5,60 \text{ eV}$ für **BPTRZ** und $-5,58 \text{ eV}$ für **MBPTRZ**. Dabei wurde allerdings nicht der Einfluss des Lösungsmittels auf das Potential des Fc/Fc^+ Redoxpaares berücksichtigt. Nach Einbeziehen des Lösungsmittelleffektes^[179] und Umrechnung über die Normalwasserstoffelektrode^[180] ergibt sich ein HOMO-Niveau von Ferrocen in Dichlormethan von $-5,16 \text{ eV}$. Somit erhält man die lösungsmittelkorrigierte HOMO-Energien von $-5,96 \text{ eV}$ für **BPTRZ** und $-5,94 \text{ eV}$ für **MBPTRZ**. Beim Vergleich von Carbazol-basierten Matrixmaterialien in der Literatur werden HOMO-Werte im Bereich von $-5,5$ bis $-5,7 \text{ eV}$ angegeben.^[183,186,150,204] Aufgrund dieser Tatsache scheint die Differenz von $0,36 \text{ eV}$ durch den Lösungsmittelinfluss in der CV zu groß und damit die HOMO-Niveaus von $-5,96 \text{ eV}$ für **BPTRZ** und $-5,94 \text{ eV}$ für **MBPTRZ** als zu tief bestimmt zu sein. Um dies zu überprüfen, wurde das Ionisationspotential der beiden Materialien mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) untersucht. Die durch drop-casting auf Glassubstraten hergestellten dünnen Filme wurden an einem Riken Keiki AC-2 Photoelektronenspektrometer bei Normaldruck an Luft in einem Bereich von $3,4 - 6,2 \text{ eV}$ vermessen. In Abbildung 5.17 sind die Photoelektronenspektren von **BPTRZ** und **MBPTRZ** gezeigt.

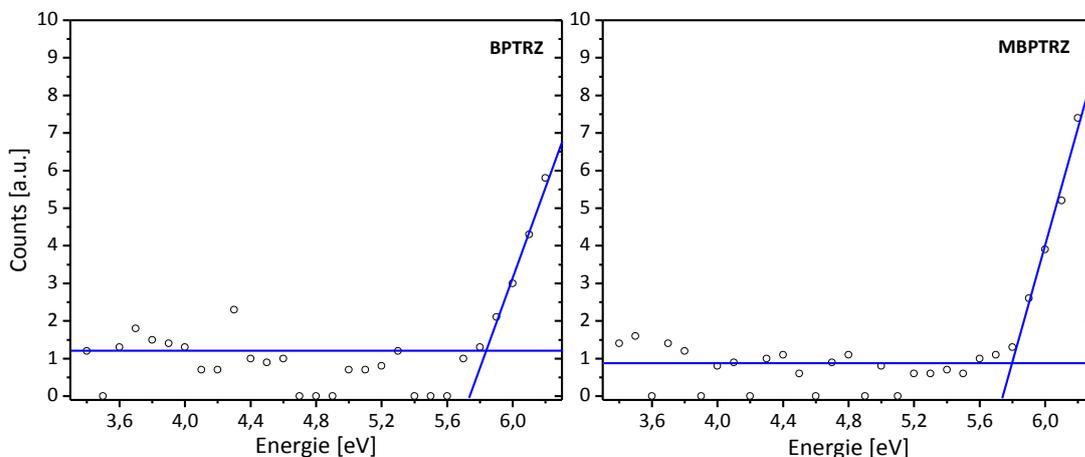


Abbildung 5.17: Photoelektronenspektren von **BPTRZ** (links) und **MBPTRZ** (rechts).

Aus dem Schnittpunkt der Basislinie und der Regressionsgeraden der herausgeschlagenen Elektronen wird das Ionisationspotential von **BPTRZ** zu 5,84 eV und von **MBPTRZ** zu 5,80 eV bestimmt. Beim Vergleich mit den theoretischen Werten aus den DFT-Berechnungen von C. Lennartz (BASF) (siehe Tabelle 5.3) zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten aus der PES-Messung. Die Ionisationspotentiale aus der Photoelektronenspektroskopie liegen zwischen den beiden HOMO-Werten aus der Cyclovoltammetrie. Daraus kann vermutet werden, dass das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Lage des Redoxpotentials des Ferrocens besitzt, jedoch wesentlich geringer als die beschriebene Abweichung von 0,36 eV.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen in THF konnten die LUMO-Niveaus nicht über die Reduktion in der Cyclovoltammetrie bestimmt werden, sondern werden durch die Addition der optischen Bandlücke zum HOMO-Niveau abgeschätzt. In Tabelle 5.3 sind alle ermittelten Werte der Photoelektronenspektroskopie und der cyclovoltammetrischen Messungen zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Halbstufenpotentiale, energetische Niveaus (experimentell und aus DFT-Berechnungen) und Ionisationspotentiale (aus Photoelektronenspektroskopie) von **BPTRZ** und **MBPTRZ**. CV-Messungen in CH_2Cl_2 mit 0,1M TBAPF₆ als Leitsalz gegen Fc/Fc^+ , Konz. 10^{-3} mol/l, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s.

	BPTRZ	MBPTRZ
$E_{1/2}$ (1. Oxidation) vs. Ag/Ag^+ [V]	1,00	0,96
$E_{1/2}$ (2. Oxidation) vs. Ag/Ag^+ [V]	0,72	0,68
$E_{1/2}$ (1. Oxidation) vs. Fc/Fc^+ [V]	0,80	0,78
HOMO/LUMO ^a (exp.) ^b [eV]	-5,60/-2,36	-5,58/-2,28
HOMO/LUMO ^a (exp., lsgm.bereinigt) ^c [eV]	-5,96/-2,72	-5,94/-2,64
HOMO/LUMO (DFT ^d) [eV]	-5,84/-2,47	-5,77/-2,37
Ionisationspotential (PES) [eV]	5,84	5,80

^a berechnet aus gemessenen HOMO und optischer Bandlücke

^b HOMO-Niveau Ferrocen: -4,8 eV (ohne Berücksichtigung des verwendeten Lösungsmittels)

^c HOMO-Niveau Ferrocen: -5,16 eV (mit Berücksichtigung von Dichlormethan als Lösungsmittel)

^d theoretische Werte aus quantenmechanische DFT-Berechnungen (B3LYP; C. Lennartz, BASF)

Bei der Auswertung der CV-Messungen gilt zu beachten, dass auch die untersuchten Verbindungen eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aufweisen und daher die ermittelten Werte für die HOMO- und LUMO-Niveaus von den Festkörperwerten in OLEDs abweichen können. Zur besseren Einschätzung der Energieniveaus sind in Abbildung 5.18 die HOMO- und LUMO-Niveaus von **BPTRZ** und **MBPTRZ** mit den CBP-Derivaten 3,3'-Bis(carbazolyl)biphenyl (m-CBP) und 3,3'-Bis(carbazolyl)-6,6'-dimethylbiphenyl (m-CDBP) aus einer Veröffentlichung von Schrögel^[132] miteinander verglichen. In diesen Materialien sind die meta-substituierten Biphenylbrücken identisch mit **BPTRZ** und **MBPTRZ**, allerdings sind die Biphenyleinheiten auf beiden Seiten mit Carbazol substituiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden dieselben Messparameter verwendet, d.h. das HOMO-Niveau wurde ohne die Lösungsmittelabhängigkeit des Ferrocens in der CV bestimmt.

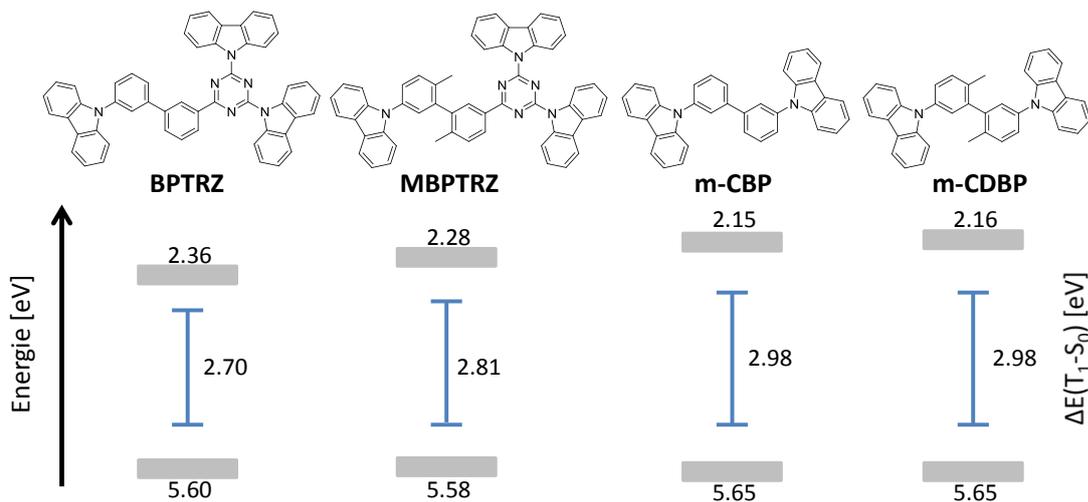


Abbildung 5.18: Energiediagramm zum Vergleich der Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus von **BPTRZ**, **MBPTRZ**, m-CBP und m-CDBP. Die HOMO-Niveaus wurden aus dem Halbstufenpotential der ersten Oxidation im cyclovoltammetrischen Experiment bestimmt. Die LUMO-Niveaus wurden aus den HOMO-Levels und der optischen Bandlücke abgeschätzt. Der blaue Balken gibt die Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ an.

Die HOMO-Levels von allen vier Matrixmaterialien liegen zwischen 5,58 und 5,65 eV und sind nahezu identisch. Auch das häufig verwendete Hostmaterial CBP besitzt ein HOMO-Niveau von 5,63 eV.^[132] In Übereinstimmung mit den DFT-Berechnungen der Elektronendichteverteilung des Grundzustandes (siehe Abbildung 5.13a) liegen die HOMOs aller vier Materialien hauptsächlich auf den elektronenreichen Carbazol, das direkt an der Biphenylbrücke angrenzt. Die LUMOs des triazinhaltigen **BPTRZ** und **MBPTRZ** sind 2,36 eV und 2,28 eV und damit etwas niedriger als die beiden Carbazol-

basierten Verbindungen m-CBP und m-CDBP. Die Triplettenergien von m-CBP und m-CDBP liegen beide bei 2,98 eV. In **BPTRZ**, bei dem das meta-substituierte Biphenyl mit einer elektronenziehenden Triazineinheit verknüpft ist, liegt die Triplettenergie bei 2,70 eV. In **MBPTRZ** wird die Triplettenergie durch die 90°-Verdrillung der Phenylringe in der Biphenyleinheit auf 2,81 eV vergrößert. Dies zeigt, dass eine effiziente Entkopplung des Elektronendonors vom Elektronenakzeptor in bipolaren Matrixmaterialien entscheidend für das Erzielen hoher Triplettenergien ist.

Der Ladungstransfer in OLEDs erfolgt über Hüpfprozesse, bei denen wie in der Cyclovoltammetrie Radikalanionen und Radikalkationen gebildet werden. Aus diesem Grund kann die Untersuchung der elektrochemischen Stabilität Hinweise auf die Stabilität der Materialien während des Ladungstransports in den Dioden liefern. Hierfür werden die Redoxvorgänge im CV-Experiment mehrfach wiederholt (10 Zyklen). Beide Verbindungen zeigen irreversibles Verhalten bei der Oxidation, da eine Oligomerisierung der oxidierten Spezies in der aktiven 3- und 6-Position des Carbazols auftritt. Solches Verhalten ist von der Dimerisierungsreaktion von N-Phenylcarbazol bekannt. Der Mechanismus ist in Abbildung 5.19 gezeigt.^[136,137] Im ersten Schritt wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff zum Radikalkation oxidiert. Anschließend stabilisiert sich das Radikal in 3-Position des Carbazols, wo die Rekombination von zwei Radikalmolekülen unter Eliminierung von zwei Protonen stattfindet.

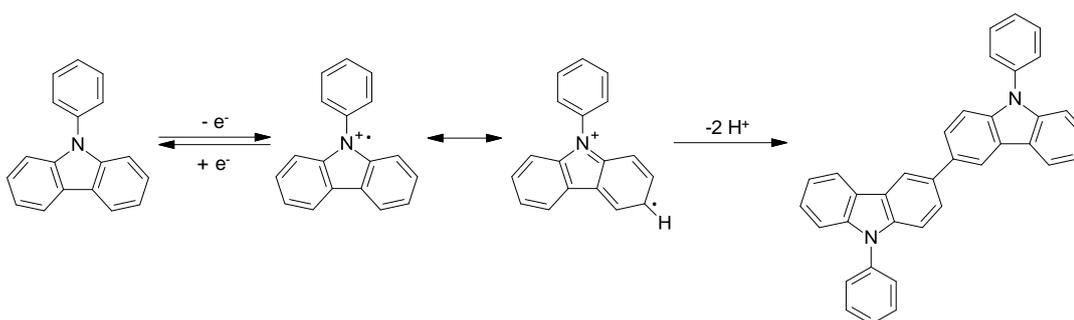


Abbildung 5.19: Bildung des Radikalkations des N-Phenylcarbazols und anschließender Dimerisierung in der aktiven 3-Position des Carbazols während der Oxidation in der CV.^[186]

Die oligomeren Verbindungen oxidieren wesentlich einfacher, d.h. bei niedrigeren Spannungen als die Ausgangsverbindungen. Die Halbstufenpotentiale von 0,72 V für **BPTRZ** und 0,68 V für **MBPTRZ** werden der Oxidation der neu formierten Oligomerenspezies zugeordnet. Die Zunahme des anodischen und kathodischen

Strompeaks mit ansteigender Zyklanzahl deutet auf eine Bildung und Wachstum einer elektroaktiven Schicht auf der Elektrodenoberfläche hin, wodurch die Anzahl der redoxaktiven Spezies zunimmt und höhere Stromspitzen erreicht werden.

Durch Blockieren der aktiven 3- und 6-Position des Carbazols mit Substituenten kann die Dimerisierungsreaktion unterdrückt werden und ein reversibles Verhalten in der Cyclovoltammetrie erreicht werden.^[186] Jedoch bedeutet die festgestellte Irreversibilität in der CV nicht, dass die Materialien in OLEDs keine Stabilität besitzen. Aufgrund der Messung in Lösung im cyclovoltammetrischen Experiment weisen die Moleküle eine hohe Beweglichkeit auf, so dass das Aufeinandertreffen von zwei Radikalkationen zur Dimerbildung stark vereinfacht ist. In den amorphen Schichten in OLEDs hingegen ist die Wahrscheinlichkeit für die Dimerbildung stark eingeschränkt. Dies liegt an der fehlenden Beweglichkeit der Moleküle unterhalb des Glasübergangspunktes des Materials sowie an der isotropen Anordnung der Moleküle, die die Dimerbildung in der aktiven 3- und 6-Position von zwei Carbazolen erschweren. Zudem ist in der Emissionsschicht der Emitter in das Matrixmaterial eindotiert, der die Wahrscheinlichkeit weiter erniedrigt.

5.7 Phosphoreszente OLEDs

Die Triplettenergien von 2,81 eV für **MBPTRZ** sowie von 2,70 eV für **BPTRZ** sollten groß genug sein, um einen effizienten Energieübertrag auf den hellblauen Phosphoreszenz-emitter Flrpic ($T_1 = 2,62$ eV) zu gewährleisten. Um das Potential der beiden Materialien zu zeigen, wurden deshalb organische Leuchtdioden mit den beiden Verbindungen als Matrixmaterialien hergestellt. Die vorgestellten Bauteile wurden von S. Watanabe in der BASF gebaut und vermessen.

5.7.1 Stackaufbau

Es wurden zwei OLEDs gefertigt, die sich in der Emissionsschicht durch die Verwendung von **MBPTRZ** oder **BPTRZ** als Matrixmaterial voneinander unterscheiden. Die Materialien und der Diodenaufbau sind in Abbildung 5.20 gezeigt.

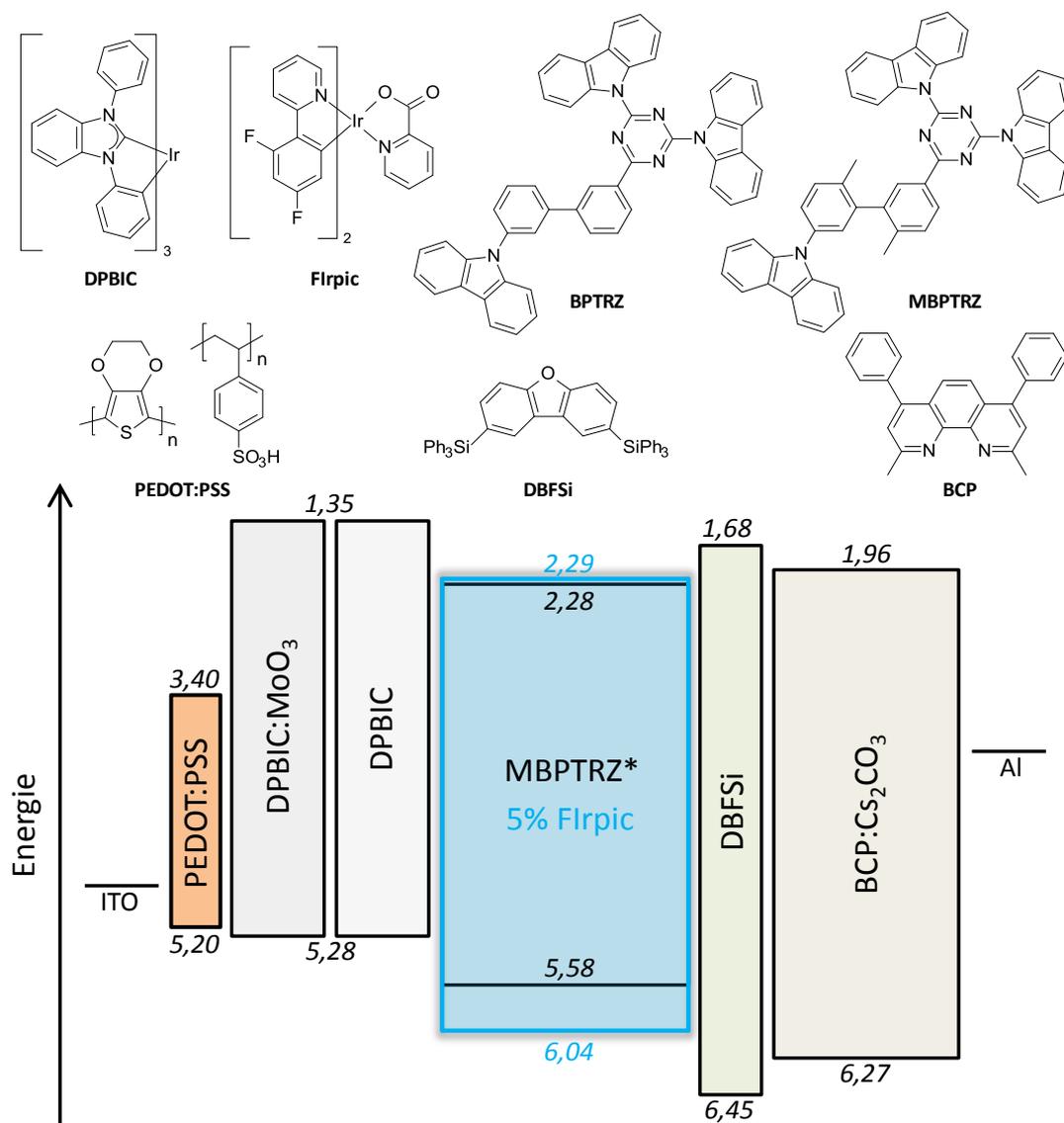


Abbildung 5.20: Oben: Chemische Strukturen der in OLEDs eingesetzten Materialien. **Unten:** Energiediagramm der OLED mit **MBPTRZ** als Matrixmaterial für den hellblauen Phosphoreszenzmitter Flrpic. *In einer zweiten OLED wurde bei sonst unverändertem Aufbau **BPTRZ** (HOMO = 5,60 eV; LUMO = 2,36 eV) anstelle von **MBPTRZ** verwendet.

Die OLEDs sind wie folgt aufgebaut: Auf dem Indium-Zinnoxid (ITO) Glassubstrat wurde Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als Lochinjektionsschicht mittels Spin-Coating aufgebracht. Es folgt eine 10 nm dicke mit Molybdän(VI)-oxid p-dotierte DPBIC-Schicht als Lochleiter und einer weiteren 10 nm dicken Schicht aus Tris[(3-phenyl-1H-benzimidazol-1-yl-2(3H)-yliden)-1,2-phenylen]-iridium (DPBIC) als Exzitonen- und Elektronenblockierschicht. Die 40 nm starke Emissionsschicht besteht aus dem Triazin-Matrixmaterial **BPTRZ** (Bauteil A) oder **MBPTRZ** (Bauteil B), in dem 5 Gew.-% Flrpic als Phosphoreszenzmitter eindotiert wurden. Als Loch- und

Exzitonenblockierschicht wurden 5 nm 2,8-Bis(triphenylsilyl)-dibenzofuran (DBFSi) abgeschieden, auf der 20 nm Cäsiumcarbonat dotiertes 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin (BCP) als Elektronentransportschicht folgen. Zum Abschluss wurden 100 nm Aluminium als Kathode auf die Bauteile abgeschieden.

5.7.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.21 sind die Elektrolumineszenzspektren der beiden OLED-Bauteile bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 dargestellt. Beide Spektren sind identisch und zeigen die reine Emission von Flrpic mit einem Maximum bei 473 nm.

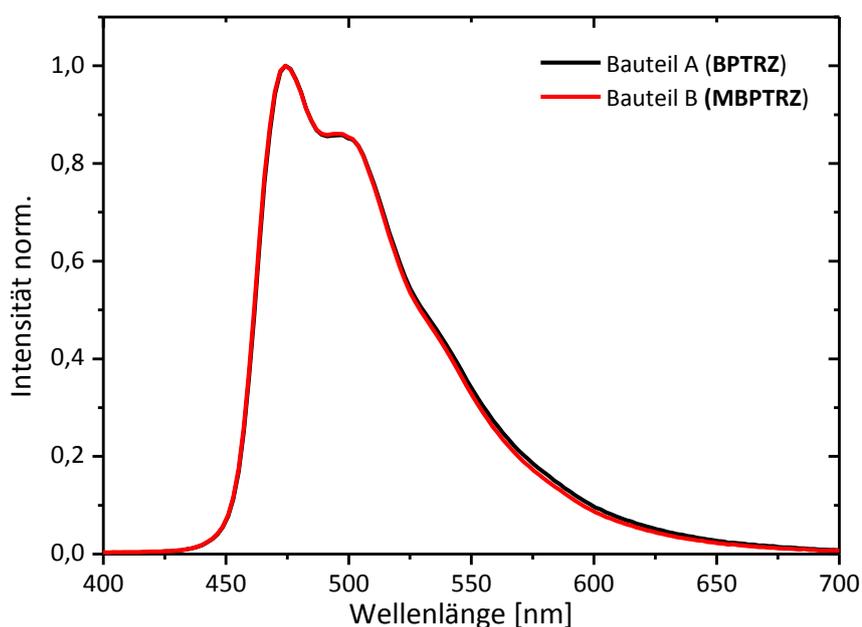


Abbildung 5.21: Elektrolumineszenzspektren des Bauteils A (BPTRZ) und B (MBPTRZ) bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 .

Die Leuchtdichte-Spannungs-Stromdichte Charakteristika sowie die Effizienzen der OLED-Bauteile A und B sind in Abbildung 5.22 gezeigt und in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

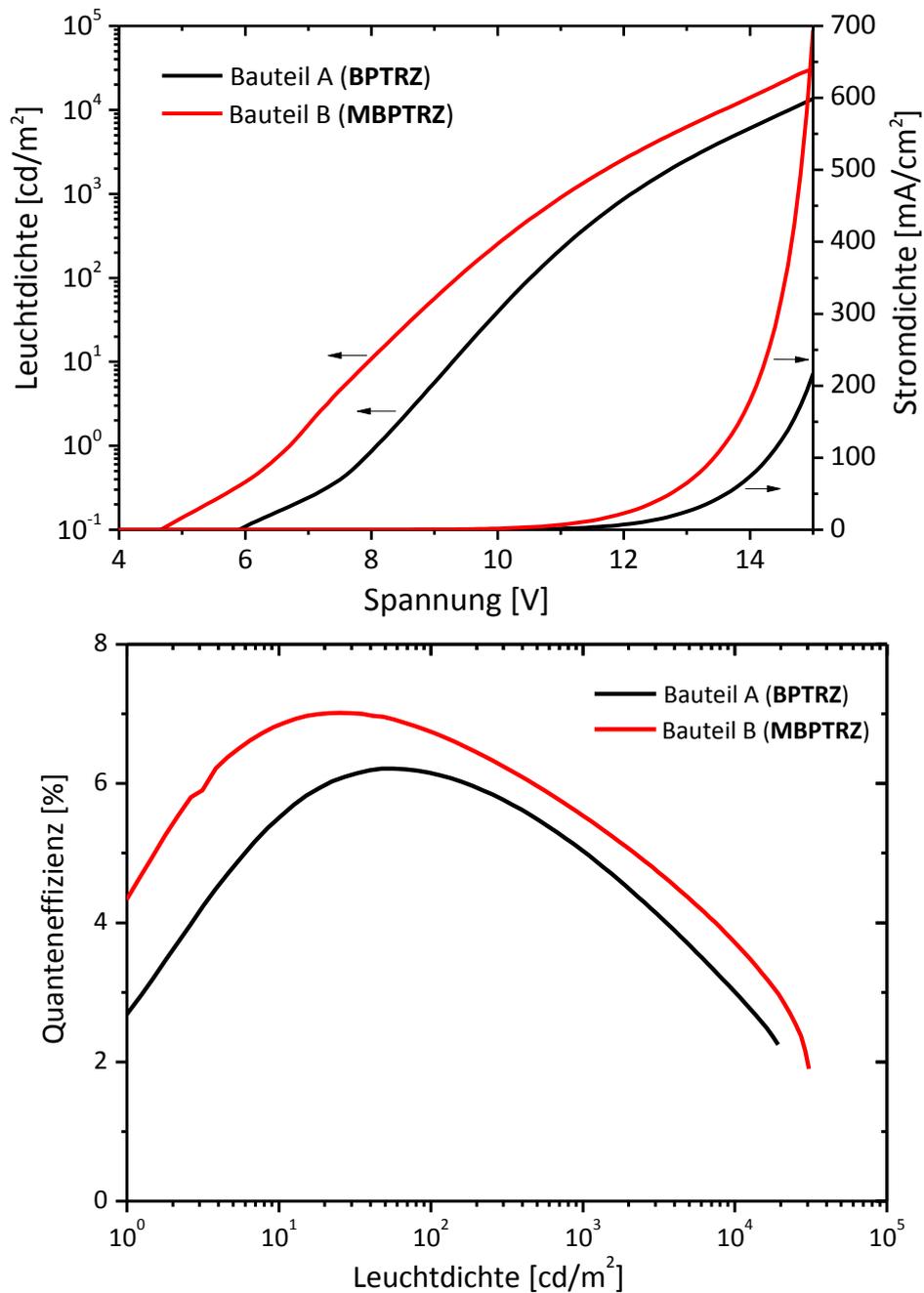


Abbildung 5.22: **Oben:** Leuchtdichte-Spannungs-Stromdichte Charakteristika für die blauen phosphoreszenten OLEDs mit **BPTRZ** (Bauteil A) und **MBPTRZ** (Bauteil B) als Matrixmaterialien. **Unten:** Quanteneffizienz-Stromdichte Charakteristik der beiden Bauteile.

Wie anhand der Energieniveaus in Abbildung 5.20 zu sehen ist, verlaufen der Elektronen- und der Lochtransport innerhalb der Emissionsschicht hauptsächlich über die Matrixmaterialien **BPTRZ** und **MBPTRZ**. Die Exzitonen werden durch Rekombination der Ladungsträger auf den Hostmolekülen gebildet und übertragen durch einen exothermen Energietransfer ihre Energie auf den Emitter Flrpic, der

anschließend strahlend in den Grundzustand zurückkehrt. Die OLEDs mit **BPTRZ** als Matrixmaterial erreichen eine Leuchtdichte von 100 cd/m² bei 10,5 V und 1000 cd/m² bei 12,1 V. Für **MBPTRZ** sind die entsprechenden Werte 9,4 V (100 cd/m²) und 11,1 V (1000 cd/m²). Die maximale Helligkeit beträgt 24400 cd/m² (bei 15,7 V) für **BPTRZ** und 30600 cd/m² (bei 15,0 V) für **MBPTRZ**. Bauteil A mit **BPTRZ** besitzt eine maximale externe Quanteneffizienz von 6,2% und eine Lichtausbeute von 4,6 lm/W, während Bauteil B mit **MBPTRZ** Werte von 7,0% und 6,3 lm/W erzielt. Der starke Abfall der Quanteneffizienz (*efficiency roll-off*) mit steigender Leuchtdichte ist auf Quenchingprozesse wie z.B. Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) und Exziton-Polaron-Annihilation zurückzuführen,^[205] die mit ansteigender Stromdichte und damit einer höheren Anzahl an Triplettzuständen zunehmend an Bedeutung gewinnen. **BPTRZ** und **MBPTRZ** erreichen somit in OLEDs mit Flrpic als Emitter vergleichbare maximale Quanteneffizienzen wie das bipolare Matrixmaterial PCTr_z mit 7,8%.^[183] Im Vergleich mit der Triazinverbindung DPTPCz mit einer max. EQE von 14,4%^[185] werden geringere Werte erzielt, was wahrscheinlich auf den besseren und ausgeglicheneren Ladungsträgertransport von DPTPCz zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse demonstrieren das Potential von donor-substituierten Triazinverbindungen als bipolare Matrixmaterialien für blaue phosphoreszente OLEDs.

Tabelle 5.4: Leistungsdaten der OLEDs mit **BPTRZ** und **MBPTRZ** als Matrixmaterialien für den blauen Phosphoreszenzemitter Flrpic.^a

	bei 100 cd/m ²				bei 1000 cd/m ²			
	Spannung [V]	η_c [cd/A]	η_p [lm/W]	η_{ext} [%]	Spannung [V]	η_c [cd/A]	η_p [lm/W]	η_{ext} [%]
BPTRZ	10,5	14,4	4,3	6,1	12,1	11,8	3,1	5,0
MBPTRZ	9,4	15,6	5,3	6,7	11,1	12,9	3,7	5,5

^a η_c : Stromeffizienz; η_p : Lichtausbeute; η_{ext} : externe Quanteneffizienz.

6 Leuchtdioden auf TADF-Basis

Die Entwicklung der Emitter für organische Leuchtdioden hat mit der Zeit erhebliche Fortschritte gemacht. Die erste Generation besteht aus Fluoreszenz-emittern, die max. 25% der elektrischen Energie über Fluoreszenz aus den angeregten Singulettzuständen in Licht umwandeln. Die restlichen 75% gehen dabei durch nichtstrahlende Triplettzustände verloren. In der zweiten Generation tragen diese Triplettzustände der Phosphoreszenzemitter zusätzlich zur Emission bei, wodurch eine deutliche Verbesserung der Quanteneffizienz der OLEDs erzielt wird. Jedoch konnten bis jetzt keine langzeitstabilen blauen Phosphoreszenz-emitter entwickelt werden. Die neueste Generation sind TADF-Emitter, die wie Fluoreszenzemitter ausschließlich Licht aus den Singulettzuständen aussenden, aber zudem die Triplettzustände durch Reverse Intersystem Crossing (RISC) zu Singulettzuständen für die Emission zur Verfügung stehen. Der Vorteil dieses Systems ist, dass wie bei den Phosphoreszenzemittern theoretisch 100% der elektrischen Energie für die Lichtemission genutzt werden können, aber gleichzeitig auf Schwermetalle wie Iridium und Platin verzichtet werden kann. Unter TADF versteht man die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*) von organischen Molekülen, in denen durch thermische Anregung eine effiziente Spinumkehr vom strahlungslosen Triplettzustand in den energetisch höher gelegenen Singulettzustand eintritt.^[206] Aus dem Singulettzustand erfolgt anschließend durch einen strahlenden Zerfall mittels Fluoreszenz der Übergang in den Grundzustand (Abbildung 6.1). Da die Fluoreszenz durch das Reverse Intersystem Crossing im Gegensatz zur prompten Fluoreszenz eine zeitliche Verschiebung aufweist, spricht man von verzögerter Fluoreszenz (*delayed fluorescence*). Durch die Einbeziehung der sonst nicht nutzbaren Triplettzustände kann die Quanteneffizienz in diesen Systemen über das theoretische Limit von 25% für reine Fluoreszenzemitter hinaus deutlich gesteigert werden. Als TADF-Emitter eignen sich Materialien, bei denen durch geeignetes Moleküldesign ein kleines

Singulett-Triplett-Splitting ΔE_{ST} realisiert wird und zugleich eine hohe strahlende TADF-Zerfallsrate, die sich aus den Raten für das Intersystem Crossing und der Fluoreszenz zusammensetzt ($k_{TADF} = k_{RISC} \cdot k_{FI}$), vorliegt.^[206]

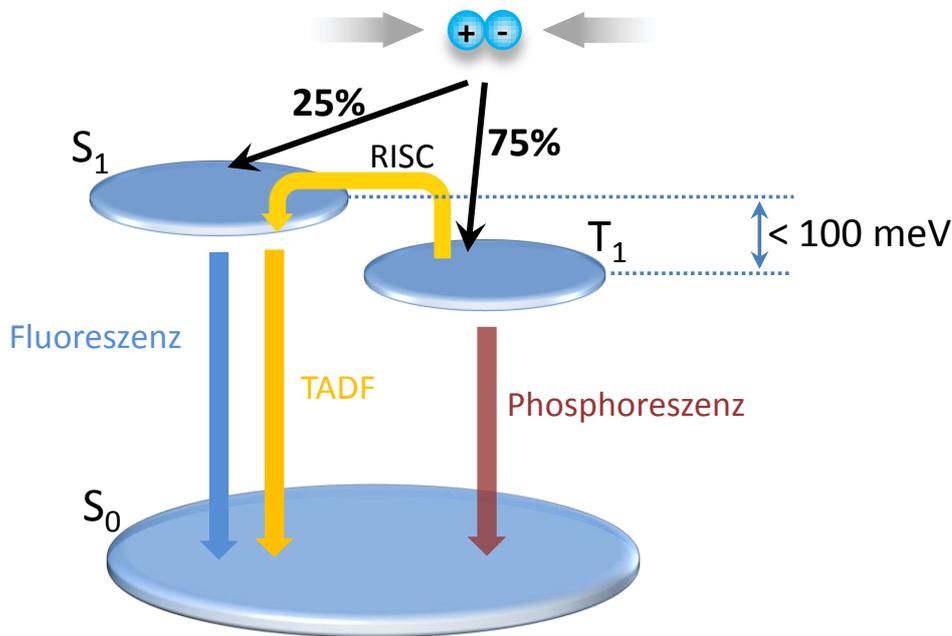


Abbildung 6.1: Energiediagramm eines TADF-kompatiblen organischen Emitters für OLEDs.

6.1 Materialeigenschaften

Um als TADF-Emitter eingesetzt zu werden, muss ein Material einige Voraussetzungen erfüllen. Diese sind eine räumliche getrennte, aber aneinandergrenzende Elektronendichteverteilung des HOMOs und des LUMOs. Diese Anordnung bewirkt eine Unterbrechung der Konjugation im Grundzustand, erlaubt aber eine Bildung eines Charge-Transfer-Zustandes im angeregten Zustand. Zudem muss das Donor-Akzeptor-System elektronisch voneinander getrennt sein. Dies bedeutet idealerweise eine 90° Verdrillung zwischen dem Donor- und dem Akzeptorteil, um eine Planarisierung und die damit einhergehende Überlappung der Molekülorbitale weitestgehend zu unterdrücken. Beide Bedingungen sind für das geringe Singulett-Triplett-Splitting ΔE_{ST} verantwortlich, das die thermische Aktivierung ermöglicht.^[207] Der kritische Punkt im Moleküldesign liegt in der Kombination von kleinem Singulett-Triplett-Splitting ΔE_{ST} von $< 100 \text{ meV}$ mit einer akzeptablen strahlenden Zerfallsrate des S_1 -Zustandes (k_{FI}) von $> 10^6 \text{ s}^{-1}$, um konkurrierende nicht-strahlende Zerfallswege zu unterdrücken.

Hierfür wird ein kleiner Überlapp der Elektronendichte des HOMOs und des LUMOs benötigt, um zumindest eine geringe Oszillatorenstärke zu erhalten.^[208] Da diese beiden Eigenschaften aber im Konflikt zueinander stehen, muss das Überlappintegral zwischen den Wellenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustandes sorgfältig abgewogen sein. Um den nichtstrahlenden Zerfall möglichst klein zu halten, werden Materialien verwendet, in denen eine geometrische Änderung in der Molekül-anordnung zwischen den S_0 - und den S_1 -Zustand stark eingeschränkt ist.^[206] Des Weiteren gewinnt die strahlungslose Desaktivierung über innere Umwandlung und anschließenden Verlust der Anregungsenergie durch Molekülschwingung an Bedeutung, wenn ein Molekül eine Vielzahl von Freiheitsgraden besitzt, auf die die Anregungsenergie übertragen werden kann. So zeigt Phenolphthalein aufgrund der freien Beweglichkeit der Aryl-Systeme keine Fluoreszenz, während in Fluorescein durch die Fixierung der Aryl-Systeme mittels einer Sauerstoffbrücke eine Fluoreszenz-quantenausbeute von 90% erreicht wird.^[209]

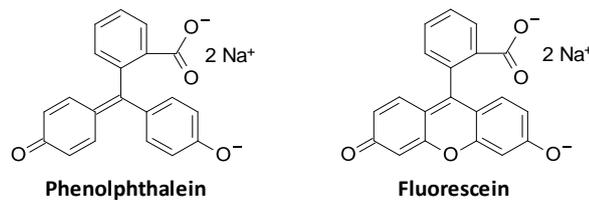


Abbildung 6.2: Strukturformeln von Phenolphthalein und Fluorescein.

Aus diesem Grund werden starre Moleküle mit einer geringen Anzahl an Freiheitsgraden bevorzugt, die sich in der Gleichgewichtsgeometrie des Grund- und des ersten angeregten Zustandes oft nur geringfügig unterscheiden.^[206]

Über die Anordnung der Energieniveaus lassen sich Rückschlüsse auf die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz und die Effektivität des TADF-Mechanismus ziehen (siehe Abbildung 6.3).

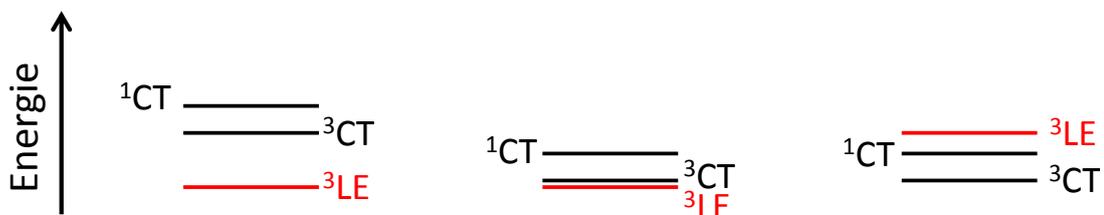


Abbildung 6.3: Mögliche Anordnungen der Energieniveaus für TADF-Emitter mit Charge-Transfer-Charakter im angeregten Zustand; ^1CT : Singulett-Charge-Transfer-Zustand, ^3CT : Triplett-Charge-Transfer-Zustand, ^3LE : lokal angeregter Triplettzustand.^[210]

Der verbreitetste Fall ist, wenn der T_1 -Zustand als lokal angeregter Zustand (*locally excited state*; LE) vorliegt. Ist dabei die Energielücke zwischen den lokal angeregten Triplettzustand 3LE und dem Triplett-Charge-Transfer-Zustand 3CT relativ groß, so besitzt die verzögerte Fluoreszenz eine lange Lebensdauer bzw. eine kleine Zerfallsrate und die Quantenausbeute für die verzögerte Fluoreszenz ist klein. Bei einer geringen Energielücke kann durch thermische Anregung der 3LE -Zustand in ein 3CT -Zustand überführt werden, der anschließend durch RISC aufgrund des ähnlichen Charge-Transfer-Charakters schnell in den 1CT -Zustand gelangen kann. Die Lebensdauer der verzögerten Komponente entspricht dabei einige μs . Die kürzeste Lebensdauer mit wenigen μs wird erzielt, wenn der T_1 -Zustand wie der S_1 -Zustand als Charge-Transfer-Zustand vorliegt. In diesem Fall kann durch eine thermische Aktivierung der T_1 -Zustand direkt in den S_1 -Zustand überführt werden, wodurch ein schneller strahlender Zerfall über RISC durch Fluoreszenz ermöglicht wird und eine hohe Quantenausbeute für die verzögerte Fluoreszenz erreicht wird. Zur Veranschaulichung können die drei TADF-Emitter 2CzPN, 4CzIPN und 4CzTPN herangezogen werden (Abbildung 6.4), deren Energiedifferenz zwischen 1CT und 3CT fast identisch sind.^[206,211] In diesen Materialien sind aufgrund der sterischen Hinderung die Carbazolsubstituenten aus der Benzolebene herausgedreht, wodurch die Elektronendichte des HOMOs und des LUMOs voneinander getrennt auf den Donor- und Akzeptorteilen liegen. Durch die Cyanogruppen wird sowohl die nichtstrahlende Desaktivierung als auch eine Geometrieänderung zwischen dem S_1 - und T_1 -Zustand unterdrückt und damit hohe Quantenausbeuten erzielt.^[206]

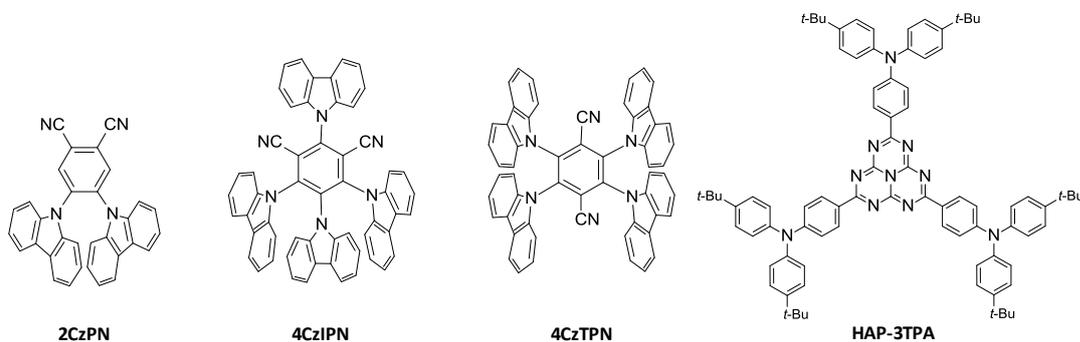


Abbildung 6.4: Strukturformeln einiger TADF-Emitter: 4,5-Bis(carbazol-9-yl)-1,2-dicyanobenzol 2CzPN (hellblau); 2,4,5,6-Tetrakis(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzol 4CzIPN (grün); 2,3,5,6-Tetrakis(carbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzol 4CzTPN (grün); 4,4',4''-(1,3,3a,4,6,7,9-heptaazaphenalen-2,5,8-triyl)tris(N,N-bis(4-(tert-butyl)phenyl)anilin) HAP-3TPA (orange-rot).^[206,212]

In 2CzPN beträgt die Energielücke zwischen dem T_1 -Zustand, der einem lokal angeregten Zustand 3LE entspricht, und dem Singulett-Charge-Transfer-Zustand 1CT 0,31 eV, was sich in einer langen Lebensdauer von 166 μs für die verzögerte Fluoreszenz widerspiegelt. Durch eine Verringerung der Energiedifferenz auf 0,1 eV in 4CzIPN kann eine höhere strahlende Zerfallsrate mit Lebensdauern von 5 μs für die verzögerte Fluoreszenz erzielt werden. Das beste Ergebnis wird mit 4CzTPN erreicht, bei dem der T_1 -Zustand als Triplett-Charge-Transfer-Zustand 3CT vorliegt. Kombiniert mit dem geringen Singulett-Triplett-Splitting von 0,09 eV wird eine sehr kurze Lebensdauer von 2 μs für die verzögerte Komponente erhalten. ^[210] Ein idealer TADF-Emitter sollte somit neben einem geringen Singulett-Triplett-Splitting ein T_1 -Zustand in Form eines Triplett-Charge-Transfer-Zustandes 3CT aufweisen, um eine sehr schnelle Zerfallsrate für verzögerte Fluoreszenz zu erreichen.

Im Folgenden werden die beiden organischen Materialien **BPTRZ** und **MBPTRZ** hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als TADF-Emitter durch Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute und der Triplettlebenszeit untersucht. Beide Materialien wurden schon als Matrixmaterialien für blaue Phosphoreszenzemitter verwendet. Die Synthese und Charakterisierung der beiden Verbindungen ist in den Kapiteln 5.3 bis 5.6 beschrieben. Eine Auflistung der spektralen Daten ist im Kapitel 5.5 in Tabelle 5.2 zu finden. Einige Messungen für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute und der Triplettlebenszeit wurden dabei von S. Bagnich aus der Experimentalphysik II der Universität Bayreuth durchgeführt.

6.2 Fluoreszenzquantenausbeute

Um als fluoreszierende Emitter in organischen Leuchtdioden eingesetzt zu werden, müssen die organischen Materialien eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen, damit möglichst viel Energie in Licht umgewandelt wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute gibt dabei das Verhältnis der bei der Fluoreszenz abgegebenen Photonen zu den zuvor absorbierten Photonen an. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgt durch Messungen von Lösungen und Filmen in der Ulbricht-Kugel. Der Einfluss des Atmosphärgases, des Lösungsmittels und der Konzentration auf die Fluoreszenz und die Quantenausbeute wird im folgendem näher beschrieben.

6.2.1 Messmethode

Um die gesamte Emission einer Lichtquelle in allen Raumrichtungen zu messen, wird der Lichtstrom durch eine Ulbricht-Kugel detektiert. Hierfür wird eine Probe (Lösung oder Film) in der Mitte der Ulbricht-Kugel angebracht und mit Licht einer definierten Wellenlänge bestrahlt. Die Probe absorbiert einen Teil der Energie und emittiert ihrerseits Licht. Der ausgesandte Lichtstrom wird mehrfach diffus an der Kugelinnenfläche reflektiert und das gleichmäßig diffus verteilte Licht durch eine Öffnung mit einem Spektrometer aufgenommen. Um das Spektrometer vor der direkten Strahlung abzuschirmen, ist eine Blende zwischen der Probe und der Öffnung für das Spektrometer angebracht. Die Beschichtung der Ulbricht-Kugel besteht aus BaSO_4 , das in einem Spektralbereich von 300 bis 1300 nm eine Reflexion von über 98% aufweist.

Zur Messung der Fluoreszenzquantenausbeute werden im Idealfall zwei Messungen benötigt. Jedoch kommt es in organischen Halbleitern zu einer teilweisen Überlappung der Absorptions- und Emissionsspektren, so dass die Probe einen Teil des emittierten Lichts wieder absorbiert. Um solche Reabsorptionseffekte zu korrigieren wird deshalb eine dritte Messung durchgeführt. Der Aufbau der Versuchsanordnung ist in Abbildung 6.5 skizziert.

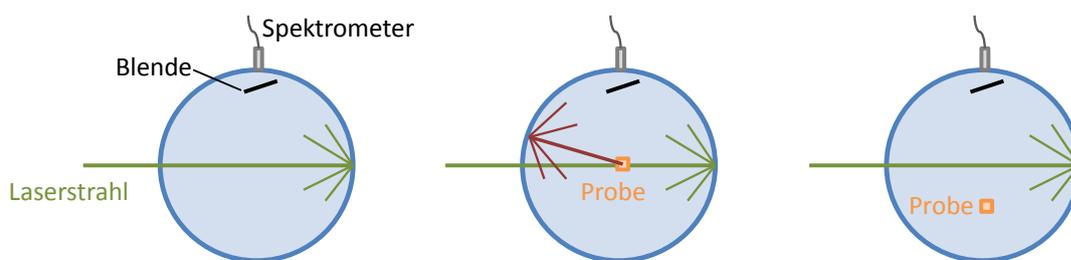


Abbildung 6.5: Messmethoden zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute mittels Ulbricht-Kugel; links: Messung des einfallenden Laserstrahls; mitte: Messung der Probe; rechts: Messung der Reabsorption der Probe.

In der ersten Messung wird zunächst die Intensität des Anregungslichts gemessen. Man sieht nur die Baseline und einen starken Peak, der bei der Anregungswellenlänge liegt. Die integrierte Fläche unter dem Anregungspeak ist proportional zu der Anzahl der eingefallenen Photonen. Für die zweite Messung wird die Probe in den Strahlengang gebracht und die Emission der Probe sowie der nicht absorbierte Strahl des Anregungslichts detektiert. Man erkennt einen reduzierten Peak bei der

Anregungswellenlänge, sowie das Emissionsspektrum der Probe. Die Differenz zwischen den Flächen des Anregungspeaks aus der ersten und zweiten Messung ist proportional zu der Anzahl der absorbierten Photonen und die integrierte Fläche unter dem Emissionsspektrum ist proportional zur Anzahl der emittierten Photonen. Um die Reabsorption der Probe nach der Reflexion an der Kugelfläche für die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute herauszurechnen, wird in der dritten Messung die Probe außerhalb des Strahlengangs angebracht und das Spektrum aufgenommen. Aus der Reduzierung des Anregungsstrahls durch Absorption des gestreuten Anregungsstrahls durch die Probe kann die Stärke der Reabsorption bestimmt werden und das Ergebnis korrigiert werden. Die Berechnung der Quantenausbeute aus den aufgenommenen Spektren ist in Abbildung 6.6 gezeigt.

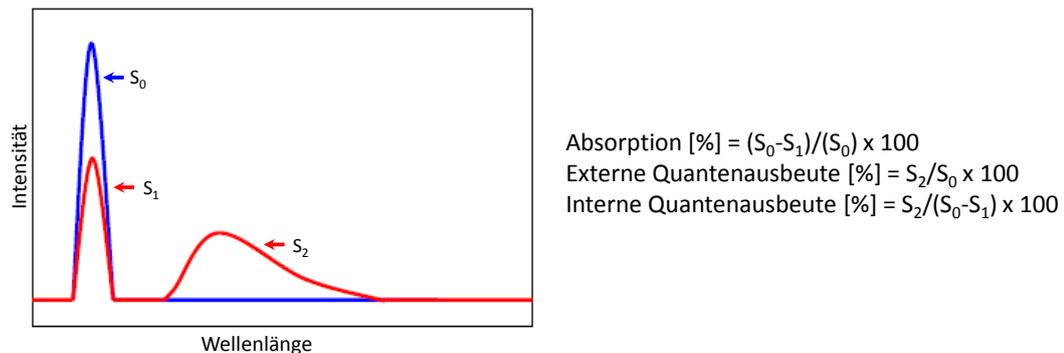


Abbildung 6.6: Berechnung der Quantenausbeute. S_0 : Intensität des Anregungslichts. Die Fläche unter der Kurve ist proportional zu der Anzahl der eingefallenen Photonen; S_1 : Intensität der nicht von der Probe absorbierten Photonen des Anregungsstrahls; S_2 : Fluoreszenzintensität. Die integrierte Fläche entspricht der Anzahl der von der Probe emittierten Photonen.^[213]

Die Unterscheidung zwischen externer und interner Quantenausbeute ist dabei systemspezifisch. Während die externe Quantenausbeute das Verhältnis zwischen emittierten zu eingestrahlenen Photonen angibt, berücksichtigt die interne Quantenausbeute, dass nur ein Teil der eingestrahlenen Photonen absorbiert werden. Die interne Quantenausbeute gibt somit das Verhältnis zwischen emittierten zu absorbierten Photonen an und entspricht der physikalischen Definition der Quantenausbeute. Im Folgenden ist mit der Quantenausbeute der Wert der internen Quantenausbeute aus den Messungen beschrieben.

6.2.2 Effekt von Sauerstoff

Es wird der Einfluss des Atmosphärgases auf die Quantenausbeute der Fluoreszenz untersucht. Misst man Lösungen oder Filme an Luft, so liegt die Quantenausbeute oft deutlich niedriger als bei Messungen in Stickstoff. Dies ist an den Fluoreszenzspektren einer **MBPTRZ**-Lösung in THF (Konz. 10^{-4} mol/l) und eines 5 Gew.-% **MBPTRZ**-Films in Polystyrol bei RT in Abbildung 6.7 gezeigt.

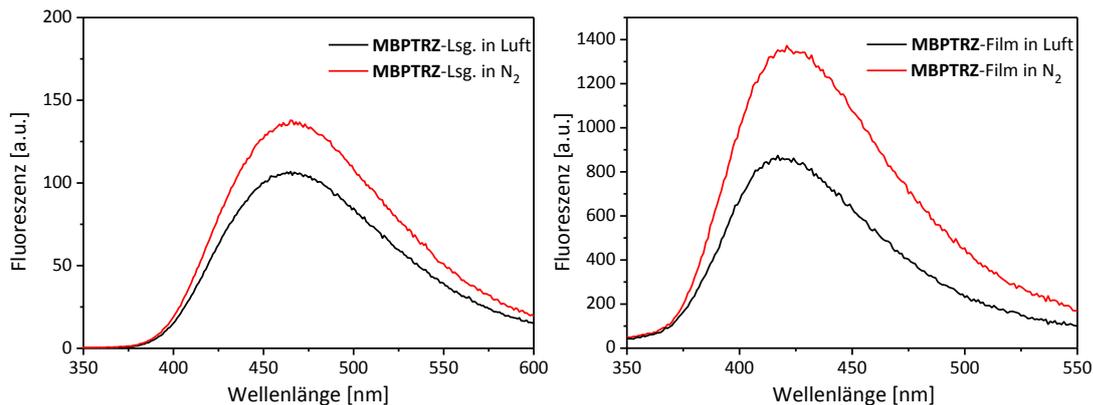


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Atmosphäre bei RT; Anregung: 340 nm. **links:** 10^{-4} mol/l MBPTRZ-Lösung in THF; **rechts:** 5 Gew.-% MBPTRZ-Film in Polystyrol.

Für die Fluoreszenzmessung wurde die MBPTRZ-Lösung zunächst an Luft vorbereitet und gemessen und anschließend für 5 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet, um den gelösten Sauerstoff durch Stickstoff zu verdrängen. Aus den beiden Messungen ergeben sich eine Quantenausbeute von 12,2% mit Luft und 15,9% mit Stickstoff als Umgebungsgas. Der gleiche Effekt ergibt sich auch für die Quantenausbeute von Filmen. Hier diffundiert das Atmosphärgas in den Film und bewirkt im Falle des Luftsauerstoffs das Quenching. Um dies zu vermeiden wird die Ulbricht-Kugel vor der Messung 30 Minuten mit Stickstoff geflutet. Durch das Ersetzen des Umgebungsgases von Luft zu Stickstoff konnte die Quantenausbeute im MBPTRZ-Film von 5,0% auf 6,8% gesteigert werden. Die erniedrigte Quantenausbeute in Luft kann durch das dynamische Quenching mit Sauerstoff erklärt werden (siehe Abbildung 6.8). Da der Triplettzustand des organischen Moleküls eine vergleichsweise lange Lebensdauer besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Energietransferreaktion zum Sauerstoff erhöht. Beim Energieübertrag geht bei der Kollision des organischen Moleküls mit dem Sauerstoff sein Triplettzustand wieder in den Singulett-Grundzustand über und die Energie wird für die Anregung des Triplett-Grundzustandes in den ersten angeregten

Singulett-Zustand des Sauerstoffs genutzt (Triplett-Singulett-Energieübertrag).^[214] Die Fluoreszenz nach RISC und damit auch TADF wird demnach bei Anwesenheit von Sauerstoff erniedrigt und es werden geringere Quantenausbeuten erhalten. Aus diesem Grund wird mit der Verwendung von Stickstoff das Triplettquenching unterdrückt.

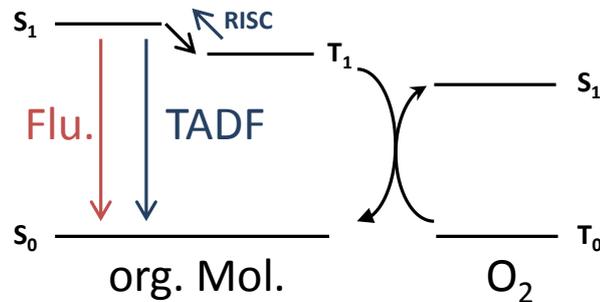


Abbildung 6.8: Modifiziertes Jablonski-Diagramm, welches das Quenching der Triplettenergie des organischen Moleküls durch Sauerstoff mittels Energieübertrag erklärt.

6.2.3 Lösungsmittelleffekt

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenz und die Quantenausbeute zu untersuchen, wurden von **BPTRZ** Lösungen hergestellt, die bei der Anregungswellenlänge von 340 nm für die Fluoreszenzmessungen eine optische Dichte von 0,1 aufweisen. Hierfür wurden drei Lösungsmittel (Toluol, 2-Methyl-THF, Acetonitril) gewählt, die sich in ihrer Polarität stark unterscheiden. Die Absorptions- und die Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

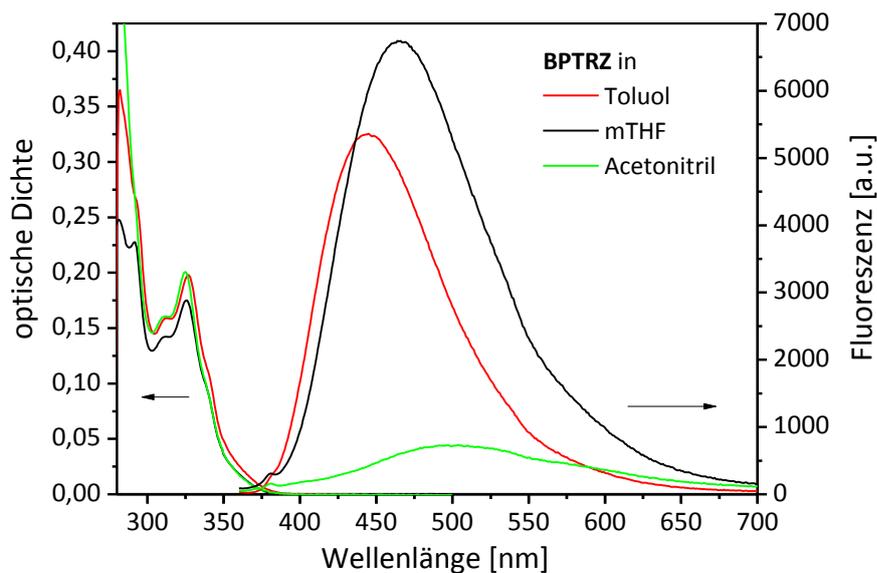


Abbildung 6.9: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **BPTRZ** in Toluol, 2-Methyl-THF und Acetonitril in N_2 . Die Verdünnungen der Lösungen wurden so gewählt, dass bei der Anregungswellenlänge von 340 nm eine optische Dichte von 0,1 erzielt wurde.

Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (Toluol < mTHF < Acetonitril) ist eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzspektren erkennbar. Dieses positiv solvatochrome Verhalten ist auf den intramolekularen photoinduzierten Ladungstransfer vom peripheren Carbazoldonor zum Triazinakzeptor in **BPTRZ** zurückzuführen, der zu einer großen Änderung im Dipolmoment im angeregten Zustand führt. Je höher die Polarität des Lösungsmittels ist, desto besser kann der intramolekulare Ladungstransfer (*intramolecular charge transfer*, ICT) durch die Solvatisierung stabilisiert werden. Die Lösungsmittelrelaxation führt zu einer Absenkung der Energie des Charge-Transfer-Zustandes, wodurch die Emission ins rote verschoben wird.

Die Quantenausbeuten betragen für die Toluollösung 13,0%, für die 2-Methyl-THF-Lösung 19,0% und für die Acetonitrillösung 2,9%. Die höchste Quantenausbeute konnte somit in 2-Methyl-THF erzielt werden. Aufgrund der besseren Stabilisierung in polarerer Lösungsmitteln ist die Lebensdauer der Ladungstransferzustände in Acetonitril größer. Dies hat zur Folge, dass der fluoreszierende Zerfall der Charge-Transfer-Zustände häufig durch nichtstrahlende Desaktivierung in den Hintergrund gedrängt wird und deshalb die Quantenausbeute sinkt. Normalerweise sollte der Argumentation folgend in Toluol die höchste Quantenausbeute erreicht werden, jedoch liegt der Wert in 2-Methyl-THF um 6% höher. Dieses Verhalten konnte noch nicht vollständig geklärt werden. Eine mögliche Begründung für die vergleichsweise niedrige Quantenausbeute im unpolarerer Toluol könnte die Bildung von Aggregaten wie z.B. Dimeren sein, bei dem die Fluoreszenz zum Teil gelöscht wird.

6.2.4 Konzentrationseffekt

Der Einfluss der Konzentration auf die Quantenausbeute soll beispielhaft an einer Verdünnungsreihe von **BPTRZ** in Chlorbenzol in Stickstoff in einem Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l gezeigt werden (siehe Abbildung 6.10). Dabei fiel die Wahl des Lösungsmittels auf Chlorbenzol, da **BPTRZ** bei hohen Konzentrationen bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l in vielen Lösungsmitteln nicht gelöst werden konnte.

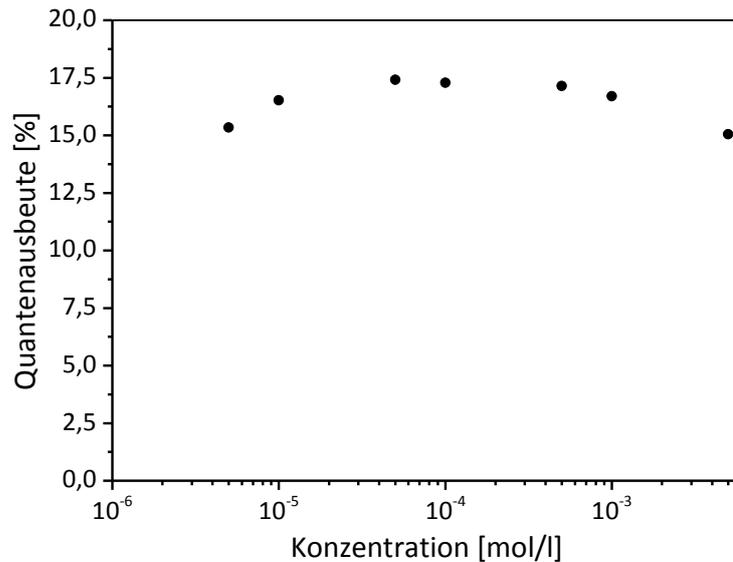


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Konzentration einer **BPTRZ**-Verdünnungsreihe ($5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in Chlorbenzol unter N_2 bei RT. Für die Bestimmung der Quantenausbeute wurde bei 326 nm angeregt.

Theoretisch sollte die Quantenausbeute bis zu einer bestimmten Konzentration konstant bleiben und anschließend mit steigender Konzentration aufgrund des Konzentrationsquenchings abnehmen. Im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l ist wie erwartet die Quantenausbeute mit ca. 17% konstant. Dies bedeutet, dass ca. jedes sechste absorbierte Photon strahlend in Form von Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehrt. Mit weiter steigender Konzentration der Lösung sinkt die Quantenausbeute infolge des Konzentrationsquenchings. Aufgrund der hohen Konzentration liegen die Fluorophore räumlich näher zusammen, so dass bei einer Kollision eines angeregten Zustandes mit einem weiteren Molekül im Grundzustand die Energie strahlungslos abgegeben werden kann (dynamisches Quenching) und damit die Quantenausbeute sinkt.

6.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung

Mit der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung kann zwischen der normalen, prompten Fluoreszenz und der verzögerten Fluoreszenz unterschieden werden. Eine Möglichkeit ist es, die Fluoreszenzintensität bei unterschiedlich langer Öffnung der Blende nach Einstrahlen eines kurzen Laserpulses aufzunehmen. In Abbildung 6.11 sind die erhaltenen Photolumineszenzmessungen von einem 5 Gew.-% **MBPTRZ**-Film in Polystyrol (N_2) bei einer Dauer der geöffneten Blende von 10 ns bis 10 ms gezeigt.

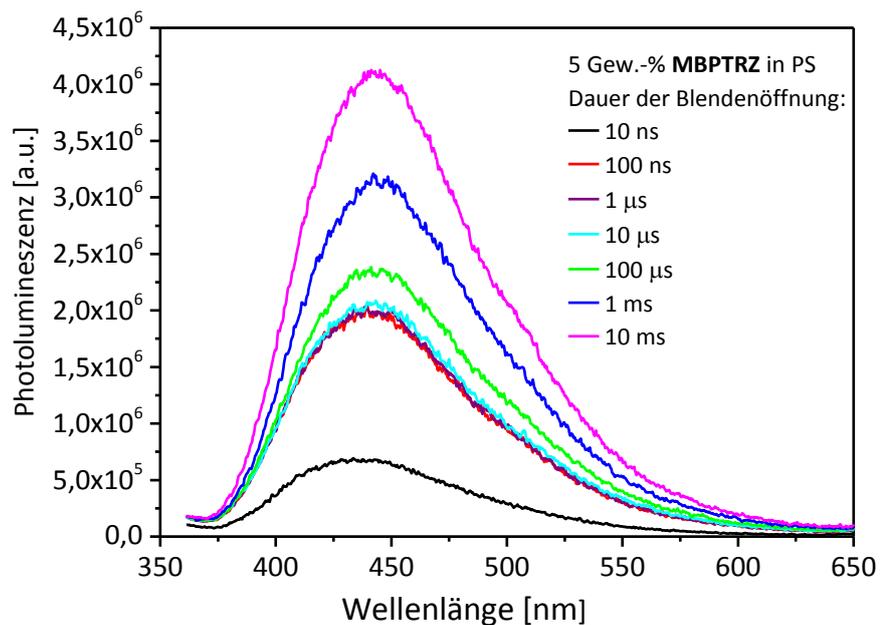


Abbildung 6.11: Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung von 5 Gew.-% **MBPTRZ**-Filmen in Polystyrol unter N_2 . Anregung: 340 nm. Blendenöffnung zwischen 10 ns und 10 ms nach Laserpuls.

Bis zu einer Dauer der Blendenöffnung von 100 ns steigt die Intensität der Fluoreszenz, die auf die prompte Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand nach Anregung durch den Laserpuls zurückzuführen ist. Anschließend ist kein weiterer Anstieg der Intensität im Intervall zwischen 100 ns und 10 µs durch prompte Fluoreszenz erkennbar. Dies bedeutet, dass die prompte Fluoreszenz eine Lebensdauer von < 100 ns besitzt. Bei einer längeren Öffnung der Blende ist somit die prompte Fluoreszenz schon komplett abgeklungen und liefert keinen weiteren Beitrag zur Fluoreszenzintensität. Erst ab einer Dauer von 10 µs ist ein weiterer Anstieg der Intensität sichtbar, die aus der verzögerten Fluoreszenz resultiert. Aufgrund des RISC vom Triplettzustand in den Singulettzustand erfolgt die Emission zeitversetzt und tritt mit einer Verzögerung von ca. 10 µs zum Laserpuls auf. Die Lebensdauern der Triplettzustände, über die die verzögerte Fluoreszenz läuft, sind wesentlich langlebiger als die Singulettzustände, so dass ein Anstieg der Fluoreszenzintensität noch bei einer Dauer von 10 ms zu sehen ist. Darüber hinaus ist kein weiterer Anstieg der Fluoreszenzintensität mehr zu beobachten, da nach einer Dauer von 10 ms neben den Singulettzuständen auch alle Triplettzustände zerfallen sind. Aus den Integralen der Fluoreszenzspektren bei einer Dauer der Blendenöffnung von 100 ns und 10 ms lassen sich die Anteile der prompten und der verzögerten Fluoreszenz berechnen. Es zeigt sich, dass die verzögerte

Fluoreszenz für 51% und die prompte Fluoreszenz für 49% der gesamten Fluoreszenz verantwortlich ist.

Ein weiteres Merkmal der verzögerten Fluoreszenz ist die leichte Rotverschiebung der Emission im Vergleich zur prompten Fluoreszenz. Die Kernanordnung des durch RISC gebildeten S_1 -Zustandes wird ausgehend vom angeregten Tripletzustand beeinflusst. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche Geometrie des aus dem T_1 -Zustand gebildeten Singulettzustandes im Vergleich zur Kernanordnung des direkt angeregten Singulettzustandes, wodurch eine leichte Verschiebung des Emissionsspektrums erfolgt.

Aus dem Zerfall der Tripletzustände, die sich aus der nichtstrahlenden Desaktivierung, dem strahlenden Zerfall mittels Phosphoreszenz und des Reverse Intersystem Crossing zusammensetzt, kann die Lebenszeit der Tripletzustände bestimmt werden. In Abbildung 6.12 ist der zeitliche Verlauf des Tripletzerfalls von **MBPTRZ** gezeigt.

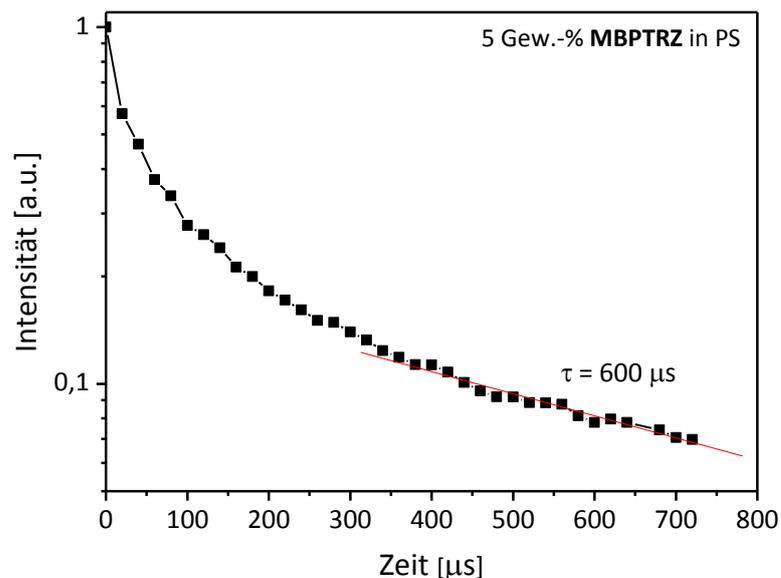


Abbildung 6.12: Zeitliche Abnahme der Tripletzustände des 5% **MBPTRZ**-Films in Polystyrol.

Die Tripletlebensdauer wird von den einzelnen Prozessen des nichtstrahlenden Zerfalls, der Phosphoreszenz und des RISC beeinflusst. Aus dem linearen Teil der Zerfallskurve kann die Tripletlebensdauer von **MBPTRZ** mit $600 \mu\text{s}$ bestimmt werden. Daraus kann rückgefolgert werden, dass die Rate für den RISC-Prozess (k_{RISC}) zu gering ist und der nichtstrahlende Zerfall und die Phosphoreszenz an Überhand gewinnen. Bei einer höheren RISC-Rate würden ein Teil der Tripletzustände schneller in den Singulettzustand umgewandelt werden und die Lebensdauer der Tripletzustände

verkleinert werden. Aus diesem Grund scheint die Triplettlebensdauer für den Einsatz von **MBPTRZ** als TADF-Emitter zu hoch zu sein. Für die Bestimmung der Zerfallsrate und der Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz wird eine zeitaufgelöste Photolumineszenzmessung mit einer Streak-Kamera benötigt, die zwischen dem prompten und dem verzögerten Anteil der Fluoreszenz auflösen kann. Leider konnten die Messungen aufgrund des fehlenden Equipments nicht durchgeführt werden.

Die verzögerte Fluoreszenz kann durch eine thermische Aktivierung oder durch Triplet-Triplett-Annihilation (TTA) hervorgerufen werden. Jedoch kann in unserem System von TADF ausgegangen werden, da die verzögerte Fluoreszenz auch in stark verdünnten Lösungen auftritt. TTA hingegen ist nur in konzentrierten Lösungen beobachtet worden, in denen die Wahrscheinlichkeit für das Aufeinandertreffen von zwei Triplettexzitonen stark erhöht ist.

6.4 **BPTRZ/MBPTRZ als TADF-Emitter**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zusammengefasst und diskutiert. In Kombination mit den Ergebnissen aus den DFT-Berechnungen erfolgt eine Einschätzung, ob die beiden Materialien **BPTRZ** und **MBPTRZ** als TADF-Emitter geeignet sind.

Die geometrische Voraussetzung mit der Trennung des Donor- vom Akzeptorteils durch Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes im angeregten Zustand ist in beiden Molekülen gegeben. Wie aus den DFT-Berechnungen in Kapitel 5.5 hervorgeht, liegt die Elektronendichte des HOMOs auf der Carbazoleinheit, während die Elektronendichte des LUMOs auf der zentralen Triazineinheit und dem benachbarten Phenylring lokalisiert ist. Dies führt zu einer räumlich getrennten, aber aneinandergrenzende Elektronendichteverteilung des Charge-Transfer-Zustandes. Die Trennung des Donor- und Akzeptorteils ist durch die Verwendung des Biphenyls als Brückeneinheit realisiert worden. In **BPTRZ** sind der Donor- und Akzepterteil durch einen 35°-Winkel verdrillt, während in **MBPTRZ** durch die zusätzlichen Methylgruppen am Biphenyl eine Verdrillung von 90° erreicht wird. Aufgrund der kompletten Entkopplung des Donor- vom Akzeptorpart im **MBPTRZ** wird ein geringeres Singulett-Triplett-Splitting von ca. 200 meV im Vergleich zu ca. 220 meV im **BPTRZ** erzielt. Die

Bestimmung des Singulett-Triplett-Splittings ist dabei eine Abschätzung aus dem Abstand der Emissionskanten. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich, da der S_1 -Zustand einem CT-Komplex entspricht, während der T_1 -Zustand einem $\pi\pi^*$ -Übergang zugeordnet ist. Durch den geringen Abstand der Singulett- und der Triplettenergie kann in beiden Molekülen durch thermische Aktivierung des Triplettzustandes über RISC verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden und eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute erzielt werden. Jedoch sind die Fluoreszenzquantenausbeuten mit maximalen Werten von ca. 17% im Allgemeinen zu niedrig, um **BPTRZ** und **MBPTRZ** als Fluoreszenzemitter einzusetzen. Für eine verbesserte Fluoreszenzquantenausbeute muss die Rate für den strahlenden Zerfall der Singulettzustände erhöht werden und/oder die Rate für den nichtstrahlenden Zerfall erniedrigt werden. Durch einen größeren Überlapp der Wellenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustandes wird der Übergang vom S_1 zum S_0 erleichtert und die Wahrscheinlichkeit für den strahlenden Zerfall erhöht. Allerdings wird dadurch das Singulett-Triplett-Splitting erhöht, womit die thermische Aktivierung vom T_1 - zum S_1 -Zustand über RISC erschwert wird. Um die nichtstrahlende Zerfallsrate zu erniedrigen, muss die Zahl der Freiheitsgrade des organischen Materials eingeschränkt werden, durch die die Anregungsenergie durch Molekülschwingung verloren gehen kann. Hierfür eignen sich besonders starre Moleküle wie Spiroverbindungen.^[215]

Um das wahre Potential der verzögerten Fluoreszenz in OLEDs zu untersuchen, müssen OLED-Devices mit den beiden Materialien als Emitter hergestellt werden und die Quantenausbeuten bestimmt werden. Während bei der optischen Anregung der Triplettzustand erst durch Intersystem Crossing aus den Singulettzustand besetzt wird, werden bei der elektrischen Anregung in OLEDs direkt 75% der gebildeten Exzitonen als Triplettzustände vorliegen. So machte bei dem Haptazin-Derivat HAP-3TPA (siehe Abbildung 6.4) in der Photolumineszenz der verzögerte Anteil nur ca. 7% der Emission aus. Im Gegensatz dazu wurden in der Elektrolumineszenz ca. 61% der Emission durch verzögerte Fluoreszenz verursacht, wodurch TADF für den Großteil der Fluoreszenz verantwortlich ist. Hierdurch konnte eine hohe maximale externe Quanteneffizienz von 17,5% erzielt werden, die das theoretische Limit von 4,6 - 6,8% unter der Annahme, dass HAP-3TPA ein konventioneller Fluoreszenzemitter ist, deutlich übertrifft.^[212] Somit

können Moleküle, die nur eine geringe verzögerte Fluoreszenz in der Photolumineszenz aufweisen, einen effizienten Weg für TADF in der Elektrolumineszenz besitzen. Jedoch zeigen **BPTRZ** und **MBPTRZ** zu geringe Fluoreszenzquantenausbeuten, um die aus den Triplettzuständen gebildeten Singulettzustände effektiv zur Emission zu nutzen. Unter diesem Gesichtspunkt sind beide Materialien nicht als TADF-Emitter geeignet.

Ein weiteres Indiz, weshalb **MBPTRZ** nicht als TADF-Emitter geeignet sein könnte, liegt in der langen Lebensdauer der Triplettzustände von 600 μs . Bei langen Triplettlebensdauern nimmt der nichtstrahlende Zerfall überhand, wodurch die Quantenausbeute der verzögerten Fluoreszenz klein bleibt. Aus den DFT-Berechnungen für **BPTRZ** und **MBPTRZ** ergibt sich folgende Anordnung der Energieniveaus der ersten und zweiten Singulett- und Triplettzustände (Abbildung 6.13b):

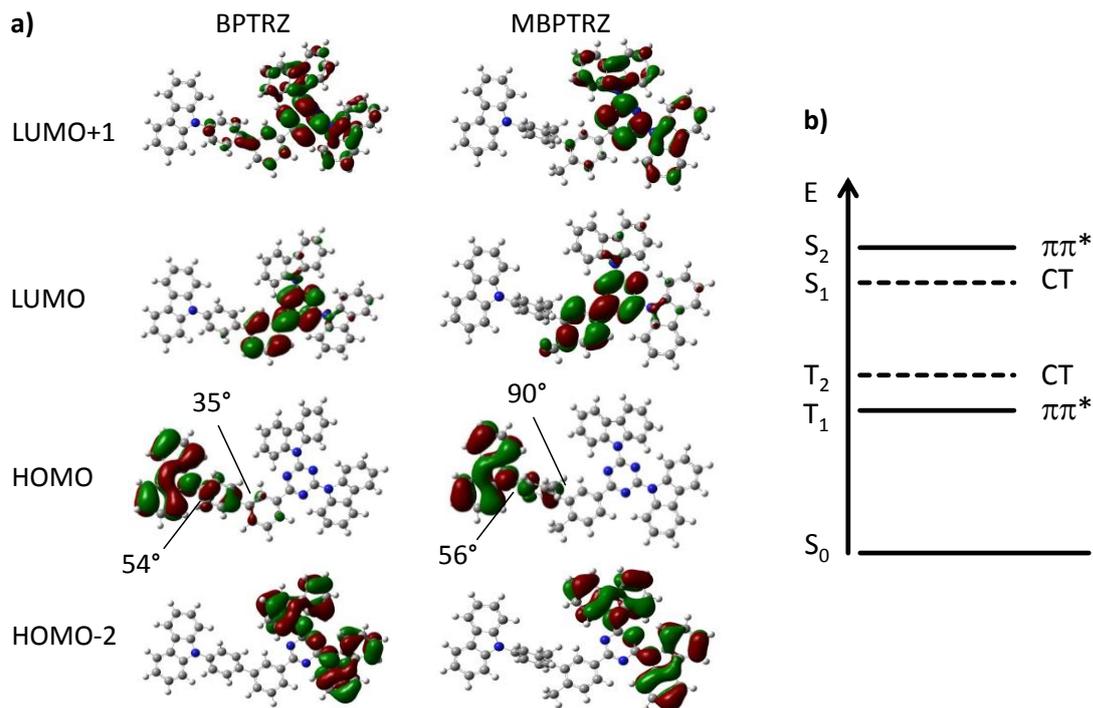


Abbildung 6.13: a) DFT-optimierte Zustandsgeometrien für **BPTRZ** (links) und **MBPTRZ** (rechts), b) Anordnung der Energieniveaus der ersten und zweiten Singulett- und Triplettzustände von **BPTRZ** und **MBPTRZ**.

Der S_1 -Zustand entspricht aufgrund der Trennung des Donor- und Akzeptorteils einem Charge-Transfer-Zustand. Der erste Triplettzustand hingegen entspricht einem lokal angeregten Zustand 3LE , der erst durch thermische Anregung in den Triplett-Charge-Transfer-Zustand 3CT überführt wird und anschließend durch RISC in den Singulett-Charge-Transfer-Zustand gelangen kann. Um eine höhere Zerfallsrate für die verzögerte Fluoreszenz zu erhalten, sollte idealerweise der T_1 -Zustand als Charge-Transfer-Zustand vorliegen, damit eine direkte Umwandlung von T_1 zu S_1 durch RISC erfolgen kann. An den Elektronendichteverteilungen in Abbildung 6.13a sieht man, dass in **MBPTRZ** die Elektronendichte des HOMO und des LUMO vollkommen voneinander getrennt sind, während in **BPTRZ** ein geringer Überlapp zu erkennen ist. Ein Grund für die niedrige Fluoreszenzquantenausbeute beider Verbindungen liegt in der geringen Zerfallsrate der Fluoreszenz, die maßgeblich vom Überlapp der Elektronendichte des HOMO und des LUMO abhängt. Durch einen großen Überlapp wird der Übergang aus dem S_1 - in den S_0 -Zustand durch Fluoreszenz erleichtert und somit hohe Quantenausbeuten erzielt. Die höheren Werte der Quantenausbeute für **BPTRZ** im Vergleich zum **MBPTRZ** sind dieser Eigenschaft geschuldet. Durch den geringfügig besseren Überlapp der Wellenfunktion konnte eine bessere Fluoreszenzquantenausbeute für **BPTRZ** erzielt werden. Für gute TADF-Emitter ist damit ein gewisser Überlapp der Elektronendichte des HOMO und des LUMO für eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute wichtig. Jedoch darf der Überlapp nicht zu groß werden, da sonst das Singulett-Triplett-Splitting vergrößert wird.

Aufgrund der langen Lebenszeiten der Triplets, erscheint ein Einsatz von **MBPTRZ** als TADF-Emitter wenig sinnvoll. Allerdings sind die langen Triplettlebensdauern vorteilhaft bei der Verwendung von **MBPTRZ** als Matrixmaterial für andere TADF-Emitter, um die Triplettenergie von der Matrix auf den Emitter zu übertragen.

6.5 BPTRZ/MBPTRZ als Matrixmaterial für TADF-Emitter

Da **BPTRZ** und **MBPTRZ** eine zu geringe Fluoreszenzquantenausbeute und eine zu lange Triplettlebenszeit für den Einsatz als TADF-Emitter besitzen, werden die beiden Materialien aufgrund ihrer hohen Triplettenergien als Matrixmaterialien für einen TADF-Emitter untersucht. Mit den hohen Triplettenergien von 2,81 eV für **MBPTRZ** und

2,70 eV für **BPTRZ** sollte ein effizienter Energieübertrag in OLEDs auf grüne und hellblaue Emittoren möglich sein. Um dies zu überprüfen, wurden in C. Adachi's Gruppe organische Leuchtdioden mit **BPTRZ** als Matrixmaterial und mCBP ($T_1 = 2,98 \text{ eV}$)^[132] als Referenzmatrixmaterial für den grünen TADF-Emitter 4CzIPN ($T_1 = 2,55 \text{ eV}$)^[216] gefertigt und charakterisiert.

6.5.1 Stackaufbau

Es wurden mit den beiden Matrixmaterialien **BPTRZ** und mCBP je drei OLED-Devices hergestellt, die sich in der Zusammensetzung der Elektronentransportschicht unterscheiden. Die eingesetzten Materialien und der Aufbau der OLED-Bauteile mit **BPTRZ** als Matrixmaterial sind in Abbildung 6.14 gezeigt:

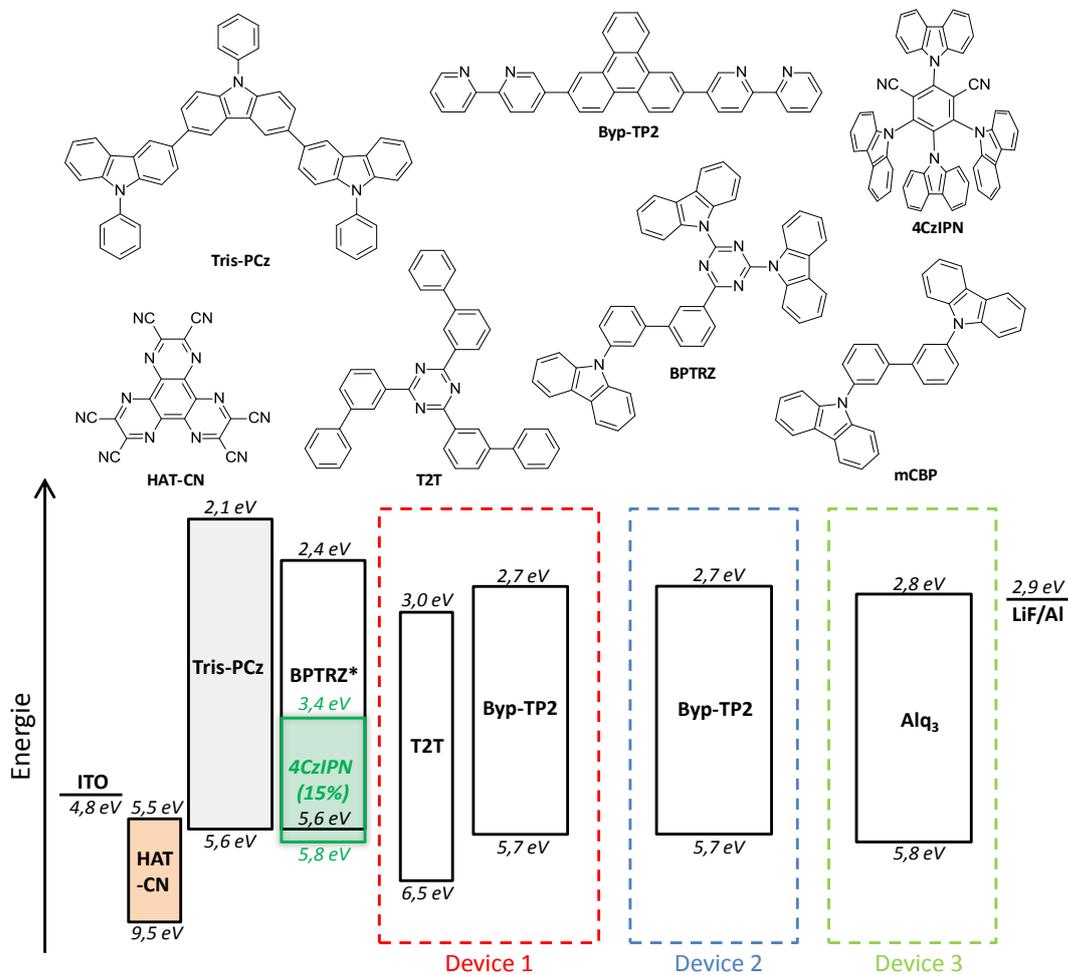


Abbildung 6.14: Oben: Chemische Strukturen der in den OLEDs eingesetzten Materialien. Unten: Energiediagramm der drei OLED-Devices mit **BPTRZ** als Matrixmaterial für den grünen TADF-Emitter 4CzIPN. *In einer 2. Versuchsreihe wurde bei sonst unverändertem Aufbau mCBP (HOMO = 6,0 eV; LUMO = 2,4 eV) anstelle von BPTRZ verwendet.^[217]

Der Stackaufbau der OLEDs mit mCBP als Matrixmaterial sind analog dem Aufbau der **BPTRZ**-Devices. Die OLEDs sind folgendermaßen aufgebaut: Auf das Indium-Zinnoxid (ITO) Glassubstrat wurde eine 10 nm dicke Lochinjektionsschicht aus 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylenhexacarbonitril (HAT-CN) aufgebracht, gefolgt von 30 nm 9,9'-Diphenyl-6-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-9H,9'H-3,3'-bicarbazol (Tris-PCz) als Lochtransportmaterial. Die Emissionsschicht besteht aus einer 30 nm dicken Schicht des Matrixmaterials **BPTRZ** oder 3,3-Di(9H-carbazol-9-yl)-biphenyl (mCBP), in dem 15 Gew.-% des grünen TADF-Emitters 2,4,5,6-tetrakis(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzol (4CzIPN) eindotiert wurden. Anschließend wurden für drei Devices unterschiedliche Elektronentransportschichten verwendet. Im ersten Device wurde eine Kombination einer 10 nm dicken Lochblockierschicht aus 2,4,6-tris(biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazin (T2T) mit einer 40 nm dicken Elektronentransportschicht aus 2,7-Di(2,2'-bipyridin-5-yl)triphenylene (BPy-TP2) gewählt. Das zweite und dritte Device enthält eine 50 nm starke ETL aus Bpy-TP2 bzw. Alq₃. Zum Abschluss wurden als Lochinjektionsschicht 0,8 nm LiF und als Kathode 100 nm Aluminium auf alle Devices abgeschieden.

Die Wahl der Materialien erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Als Emitter wurde der grüne TADF-Emitter 4CzIPN gewählt, der eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 94% besitzt.^[206] Bei Untersuchungen bezüglich der Emitterkonzentration wurde an dem Matrix-Emitter-System mCBP/4CzIPN die besten Resultate bei einer Dotierung von 15 Gew.-% erzielt, so dass die ermittelte Konzentration bei unseren OLEDs beibehalten wurden. Der Grund für die hohe Konzentration an Emitter liegt darin, dass der Emitter auch als Elektronentransporter dient. Die Rekombinationszone wird mit zunehmender Dotierung weg von der EML/ETL-Grenzfläche in die Emissionsschicht verschoben und Degradationsprozesse an der Grenzfläche werden dadurch zugunsten höherer Lebenszeiten unterdrückt. 4CzIPN besitzt ein deutlich geringeres LUMO von 3,4 eV im Vergleich zum Matrixmaterial mCBP (2,4 eV), so dass der Emitter als starke Elektronenfalle fungiert. Die Elektroneninjektion, der Elektronentransport und die Rekombination der Ladungsträger in der Emissionsschicht erfolgt somit direkt auf den 4CzIPN-Molekülen. Eine hohe Dotierkonzentration verbreitert folglich die Rekombinationszone, wodurch sehr zuverlässige OLEDs erhalten werden. Zudem führt eine Reduzierung der angesammelten Löcher an der der EML/ETL-Grenzfläche

voraussichtlich zu einer verbesserten Stabilität der Bauteile.^[218] Bei der Wahl des Lochtransport- und des Lochblockermaterials wurde auf eine hohe Triplettenergie geachtet, um die gebildeten Triplettexzitonen in der Emissionsschicht zu halten und so hohe Effizienzen zu erreichen. Die hohe Triplettenergie von 2,7 eV für TrisPCz^[218] und 2,80 eV für T2T^[219] verhindern somit den Energieübertrag von den auf den Emittermolekülen 4CzIPN ($T_1 = 2,55$ eV) gebildeten Triplettexzitonen auf die benachbarten Schichten. Das tiefe HOMO von 6,5 eV^[218] für T2T unterbindet zusätzlich das Durchwandern der Löcher zur Kathode. Als Elektronentransportmaterial wurde BPy-TP2 verwendet. Die Kombination aus gutem Elektronentransport durch einen planaren Triphenylenkern und guter Elektroneninjektion aufgrund des Elektronenakzeptorcharakters des Bipyridins ergibt ein hervorragendes Elektronentransportmaterial, das in einer OLED eine geringere Betriebsspannung als das häufig genutzte Alq₃ aufweist.^[220] Um dies zu bestätigen, wurden auch Bauteile mit Alq₃ als Elektronentransportmaterial hergestellt.

6.5.2 Ergebnisse

In Abbildung 6.15 sind die Elektrolumineszenzspektren, die Quanteneffizienz-Stromdichte-Charakteristik und die Stromdichte-Spannung-Charakteristik der sechs OLED-Bauteile dargestellt. In Tabelle 6.1 sind die Kenndaten der Dioden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Leistungsdaten der OLEDs mit **BPTRZ** und mCBP als Matrixmaterialien für den grünen TADF-Emitter 4CzIPN in Kombination mit unterschiedlichen Elektronentransportschichten bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m².^[217]

Bauteil	@ 1000 cd/m ²				
	λ_{EL} [nm]	Spannung [V]	Stromdichte [mA/cm ²]	Lichtausbeute [lm/W]	EQE [%]
BPTRZ/T2T/BPy-TP2	527	5,4	0,5	26,8	14,4
BPTRZ/BPy-TP2	528	5,6	1,0	14,4	8,4
BPTRZ/Alq₃	532	6,5	1,7	7,0	4,4
mCBP/T2T/BPy-TP2	524	5,1	0,5	31,4	15,7
mCBP/BPy-TP2	525	5,3	0,8	17,7	9,6
mCBP/Alq ₃	526	6,8	1,9	6,2	4,1

λ_{EL} : Emissionsmaximum der Elektrolumineszenz; EQE: externe Quanteneffizienz

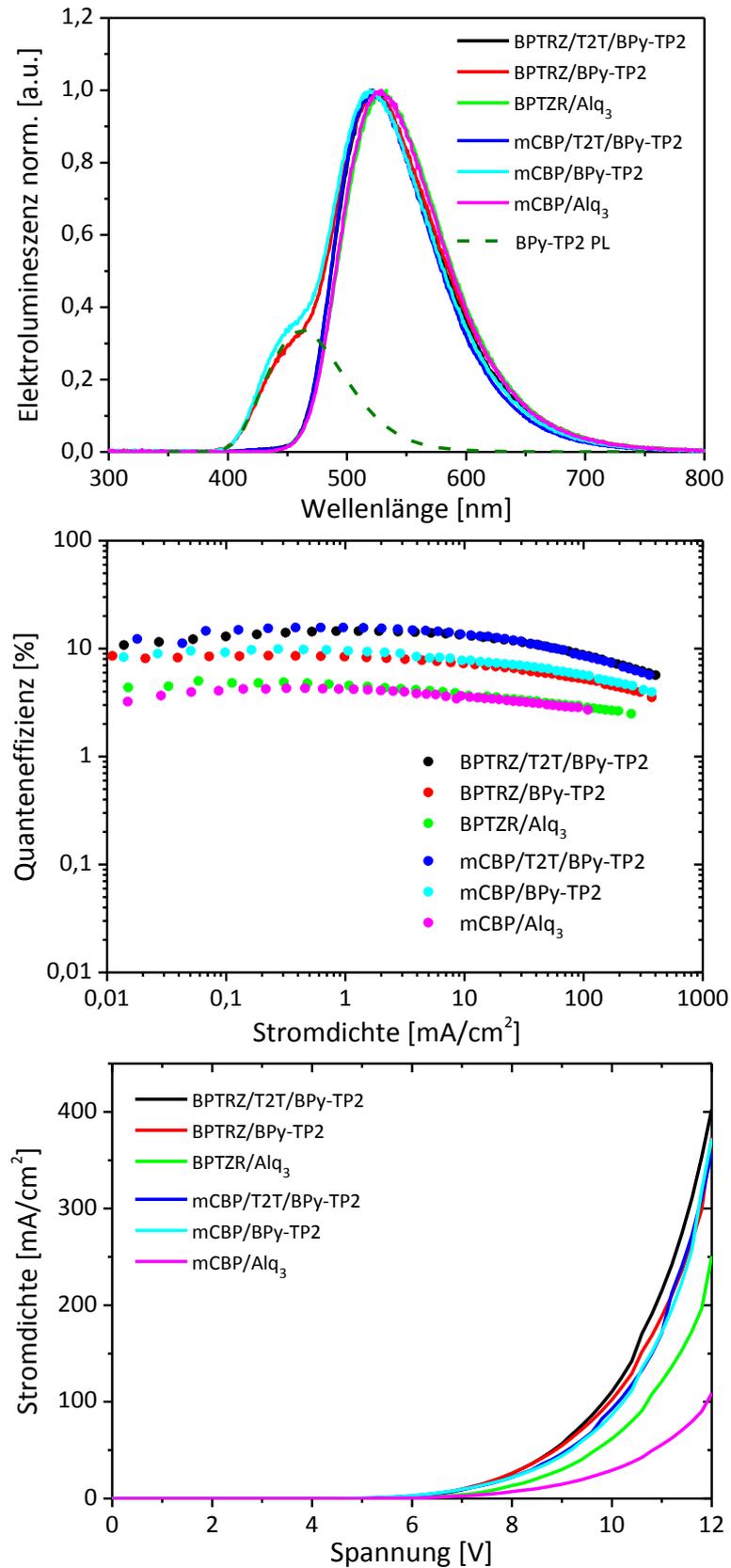


Abbildung 6.15: Elektrolumineszenzspektren (**oben**), Quanteneffizienz-Stromdichte-Charakteristik (**mitte**) und Stromdichte-Spannung-Charakteristik (**unten**) der OLED-Bauteile.^[217]

In der Elektrolumineszenz ist in allen sechs Bauteilen deutlich die Emission des TADF-Emitters 4CzIPN mit einem Maximum der Fluoreszenz bei ca. 525 nm zu erkennen. Bei den beiden Bauteilen, die eine reine BPy-TP2-Schicht als Elektronentransporter verwenden, ist außerdem eine Schulter im Bereich von 400 – 480 nm zu sehen. Diese zusätzliche Emission ist auf die Lumineszenz des BPy-TP2 zurückzuführen. Durch das Einführen einer zusätzlichen Lochblockierschicht wie T2T mit einem tiefen HOMO-Niveau von 6,5 eV wird das Durchwandern von Löchern in die BPy-TP2-Schicht verhindert, wodurch keine Elektrolumineszenz des BPy-TP2 ermöglicht wird und das Emissionsspektrum rein auf der Emission des 4CzIPN beruht.

Das beste Ergebnis der OLEDs mit **BPTRZ** als Matrixmaterial konnte mit der Kombination von T2T als Lochblocker und BPy-TP2 als Elektronentransporter mit einer Quanteneffizienz von 14,4% bei 1000 cd/m² erzielt werden. Die Löcher werden aufgrund des tiefen HOMOs von T2T in der Emissionsschicht gehalten, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgerrekombination erhöht wird und eine hohe Quanteneffizienz erreicht wird. Beim Verzicht auf die zusätzliche Lochblockierschicht wird somit eine um ca. 6% schlechtere Quanteneffizienz gemessen. Mit Alq₃ als Elektronentransportschicht erhält man die geringste Effizienz mit 4,4%. Dies ist wahrscheinlich auf die niedrige Triplettenergie des Alq₃ von 2,05 eV^[221] zurückzuführen. Durch einen Energietransfer der Triplettenergie von 4CzIPN (T₁ = 2,55 eV) auf die benachbarte Schicht Alq₃ gehen Triplettzustände in der Emissionsschicht verloren, die nun für die verzögerte Fluoreszenz des 4CzIPN nicht mehr zur Verfügung stehen und die Quanteneffizienz senken. Beim Vergleich der **BPTRZ**-OLEDs mit den OLEDs mit dem etablierten Matrixmaterial mCBP werden ungefähr die gleichen Effizienzen erzielt. Somit ist **BPTRZ** als Matrixmaterial bezüglich des Energieübertrags auf den grünen TADF-Emitter 4CzIPN geeignet und es werden gute Quanteneffizienzen in den Dioden erhalten. Das theoretische Limit der EQE für herkömmliche Fluoreszenzemitter liegt bei 5%, wenn man die interne Quanteneffizienz von 25% und eine realistische Auskopplungseffizienz von 20%^[218] berücksichtigt. Mit einer Quanteneffizienz von 14,4% bei 1000 cd/m² für den TADF-Emitter 4CzIPN konnte das theoretische Limit für herkömmliche Fluoreszenzemitter schon deutlich übertroffen werden. Durch eine weitere Optimierung der Bauteilgeometrie kann die

gute Effizienz noch weiter gesteigert werden, um exzellente OLEDs zu erhalten. 4CzIPN ist einer der besten TADF-Emitter und zeigt in OLEDs Maximalwerte der externen Quanteneffizienz von 21,2%.^[222] Dieser Wert ist eine für TADF-OLEDs am höchsten erzielte Effizienz und ist vergleichbar mit phosphoreszente OLEDs, die auf Iridium-Komplexe basieren. Dies zeigt das Potential, das in den TADF-Systemen steckt.

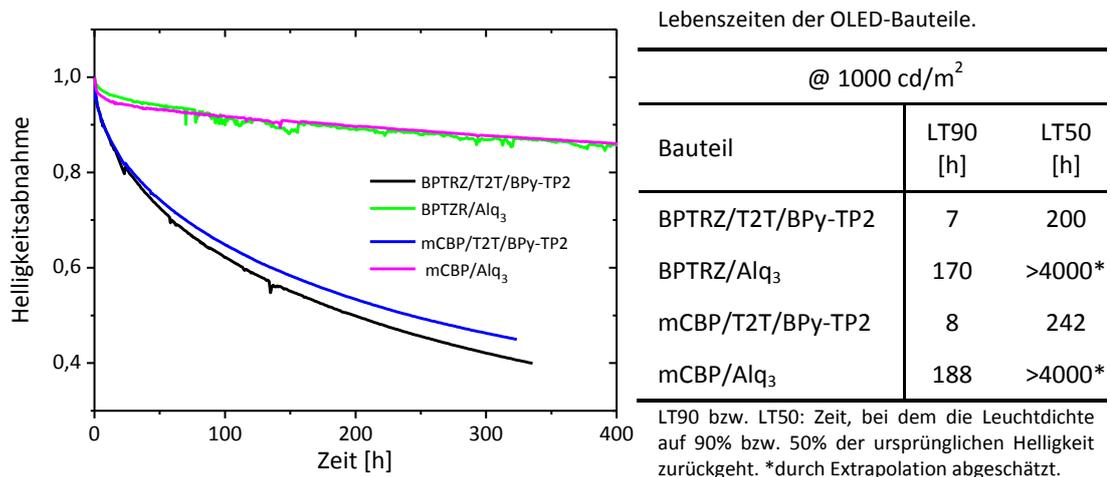


Abbildung 6.16: links: Zeitabhängige Helligkeitsabnahme der OLED-Bauteile bei einer Anfangshelligkeit von 1000 cd/m²; rechts: Lebenszeiten der OLED-Bauteile, bei der die Helligkeit auf 90% bzw. 50% der ursprünglichen Helligkeit zurückgeht.^[217]

Desweiteren wurden die Lebensdauern der OLED-Bauteile untersucht. Hierfür wird die Abnahme der Leuchtdichte, ausgehend von einer Anfangshelligkeit von 1000 cd/m² bei einer konstanten Stromdichte über die Zeit aufgenommen (siehe Abbildung 6.16 links). In der zugehörigen Tabelle (Abbildung 6.16 rechts) sind die entnommenen Werte der Lebenszeiten aufgelistet, bei denen die Leuchtdichte auf 90% (LT90) bzw. 50% (LT50) der Anfangshelligkeit abgefallen sind. Die Bauteile mit Alq₃ als Elektronentransportmaterial besitzen die längsten Lebensdauern mit über 4000 Stunden für LT50, während die Dioden mit BPy-TP2 kürzere Lebenszeiten von ca. 200 bis 240 Stunden aufweisen. Die relativ hohen Lebenszeiten der Dioden kann womöglich durch die direkte Exzitonbildung auf dem Emitter erklärt werden. Der Emitter zeigt eine ausreichende Stabilität für Reduktions- und Oxidationsvorgänge bei der elektrischen Anregung.^[218] Beim Vergleich der **BPTRZ**- und der **mCBP**-Bauteile zeigt sich eine ähnliche Lebenszeit der Dioden. Daraus folgt, dass die Abnahme der Leuchtdichte nicht auf eine Instabilität des **BPTRZ** zurückzuführen ist. Eine verbesserte Beständigkeit der Dioden mit dem Matrix/Emitter-System **BPTRZ/4CzIPN** kann somit durch eine Optimierung der umgebenden Materialien und der Diodenarchitektur erwartet werden.

7 Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden haben schon in einigen Anwendungen wie z.B. als Bildschirme für Smartphones und Fernseher Einzug in den Alltag erhalten. Ein weiteres Ziel ist die Verwendung von OLEDs für Beleuchtungszwecke aufgrund ihrer Eigenschaft als Flächenstrahler. In Kombination mit der Möglichkeit flexible Bauteile zu realisieren, entstehen vollkommen neue Design- und Anwendungsmöglichkeiten. Als effiziente Alternative zur Glühlampe stellen die organischen Leuchtdioden somit die Beleuchtungstechnologie der Zukunft dar. Das hierfür benötigte weiße Licht wird häufig durch eine Kombination von Emittieren der drei Primärfarben rot, grün und blau erzeugt. Etliche stabile Emitter-Matrix-Systeme sind für die beiden Farben rot und grün bekannt, lediglich stabile blaue Emitter und dazu kompatible Matrixmaterialien sind rar und bilden einen Fokus der OLED-Materialforschung. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen bipolaren Matrixmaterialien auf der Basis arylsubstituierter 1,2,4-Triazole und 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-1,3,5-triazine. Diese Akzeptoreinheiten sind mit dem lochleitenden Carbazol über eine Brückeneinheit, die eine Konjugation zwischen dem Donor- und dem Akzeptorteil unterbinden soll, verknüpft. Die Charakterisierung erfolgt durch Untersuchung der thermischen, photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften. Beide Materialklassen müssen dabei das Anforderungsprofil für Matrixmaterialien für blaue Phosphoreszenzemitter erfüllen, um anschließend ihre Eignung als Matrixmaterial anhand von Energieübertragsversuchen auf einen blauen Emitter und durch den Einbau in blaue OLEDs zu bestätigen. Ein großes Zukunftspotential verspricht man sich vom Konzept der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz, da neben den Singulettexzitonen auch die Triplettexzitonen für die Emission durch Fluoreszenz verwendet werden können. Der Vorteil liegt darin, dass theoretisch 100% der elektrischen Energie für die Lichtemission genutzt werden kann, ohne dass Schwermetallatome für die Spinumkehr benötigt werden. Aus diesem Grund werden die Triazinverbindungen auch als TADF-Emitter und als TADF-Matrixmaterial getestet.

1,2,4-Triazolverbindungen als Matrixmaterialien für Phosphoreszenzmitter

Anhand von DFT-Berechnungen konnte gezeigt werden, dass durch die Vergrößerung der Konjugation von **TTaz** auf **DBFTaz** und **DBFTazC** die Triplettenergie entgegen der Intuition vergrößert wird. Dies liegt daran, dass in **TTaz** der Triplettzustand nur stabilisiert werden kann, wenn durch eine geometrische Verzerrung ein ausreichend konjugiertes System gebildet wird. Diese geometrische Planarisierung führt zu einer Anhebung der Grundzustandsenergie und damit zu einer Absenkung der Triplettenergie. Mit der Ausdehnung des konjugierten Systems in **DBFTaz** und **DBFTazC** wird die geometrische Verzerrung des Triplettzustandes verhindert und höhere Triplettenergien werden realisiert, die für einen Energietransfer auf einen blauen Phosphoreszenzmitter ausreichend sein könnten. Durch die Einführung der Carbazolgruppe in **DBFTazC** wird ein bipolares Matrixmaterial erhalten, bei dem die elektronenleitende Triazoleinheit durch die Dibenzofuranbrücke vom lochleitenden Carbazol getrennt ist. Zum direkten Vergleich wurden zudem neben den 1,3,5-substituierten 1,2,4-Triazolen auch die analogen 3,4,5-substituierten Verbindungen synthetisiert, bei dem am N4-Stickstoff das Dibenzofuran sitzt.

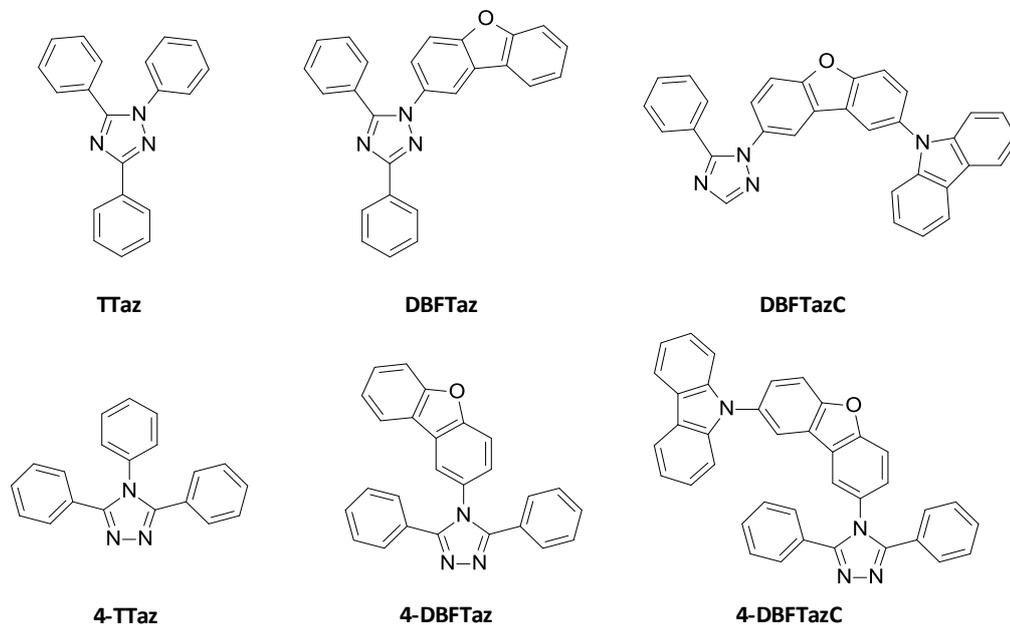


Abbildung 7.1: Übersicht über die synthetisierten 1,2,4-Triazolverbindungen.

Die Synthese der Triazolverbindungen erfolgte über verschiedene Wege. Während der Triazolring von **TTaz** und **DBFTaz** über Ringschlussreaktionen aufgebaut wurde, wurde das **DBFTazC** durch eine Ullmann-Kupplung am 1H-1,2,4-Triazolkern synthetisiert. Die analogen 3,4,5-substituierten 1,2,4-Triazole wurden durch Umsetzung der Aminverbindungen (Anilin, 2-Aminodibenzofuran, 2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran) mit N,N'-Dibenzoylhydrazin in einer Ringschlussreaktion oder mit 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol in einer Kondensationsreaktion erhalten.

Alle untersuchten Triazolverbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität und einer für den späteren Aufdampfprozess vorteilhaften Sublimationsneigung aus. Im DSC-Experiment zeigen die Verbindungen **DBFTaz**, **4-TTaz** und **4-DBFTaz** kristallines Verhalten. Durch Einführung der raumerfüllenden Carbazoleinheit am Dibenzofuran in **DBFTazC** und **4-DBFTazC** wurde die Kristallisationstendenz unterdrückt und amorphe Filme mit Glasübergangstemperaturen von 90 °C bzw. 146 °C erhalten. Aus den Phosphoreszenzspektren bei 5 K wurden aus den 0-0 Übergängen die Triplettenergien bestimmt. Diese liegen für alle Triazolverbindungen außer **TTaz** über 2,82 eV, wodurch diese als Matrixmaterialien für blaue Phosphoreszenzemitter in Frage kommen. In der Cyclovoltammetrie konnte anhand der Verbindungen **DBFTaz** und **DBFTazC** die reversible Reduktion gezeigt werden und damit auf eine Stabilität der Radikalanionen geschlossen werden. Die Oxidation konnte nur bei Vorhandensein einer leicht oxidierbaren Gruppe wie Carbazol in **DBFTazC** und **4-DBFTazC** beobachtet werden. Es zeigte sich ein irreversibles Verhalten, das auf Nebenreaktionen an der unblockierten 3- und 6-Position des Carbazols bei der Oxidation zurückzuführen ist. Die Ionisationspotentiale von 5,87 eV für **DBFTazC** und 5,70 eV für **4-DBFTazC** wurden über die Photoelektronenspektroskopie bestimmt und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus den DFT-Berechnungen. Die Energieübertragsversuche von Filmen mit **DBFTaz** als Matrixmaterial für den hellblauen Phosphoreszenzemitter Flrpic bestätigen, dass die Triplettenergie von 2,95 eV groß genug für einen effizienten Energieübertrag ist. Da die übrigen Triazolverbindungen **DBFTazC**, **4-DBFTaz** und **4-DBFTazC** noch höhere Triplettenergien besitzen, sollten diese ebenso als Matrixmaterialien für hellblaue oder sogar für tiefblaue Emitter geeignet sein.

1,3,5-Triazine als Matrixmaterialien für Phosphoreszenzemitter

Die beschriebenen bipolaren 1,3,5-Triazine zeichnen sich durch eine Kombination einer lochleitenden Carbazol- mit einer elektronenleitenden Triazineinheit aus, die durch eine vollaromatische, aber nicht-konjugierte Biphenylbrücke miteinander verbunden sind. Durch die Trennung des Donor- und Akzeptorteils durch die meta-verknüpfte Biphenyleinheit soll eine hohe Triplettenergie erzielt werden, damit die Verbindungen als bipolares Matrixmaterial in OLEDs eingesetzt werden können.

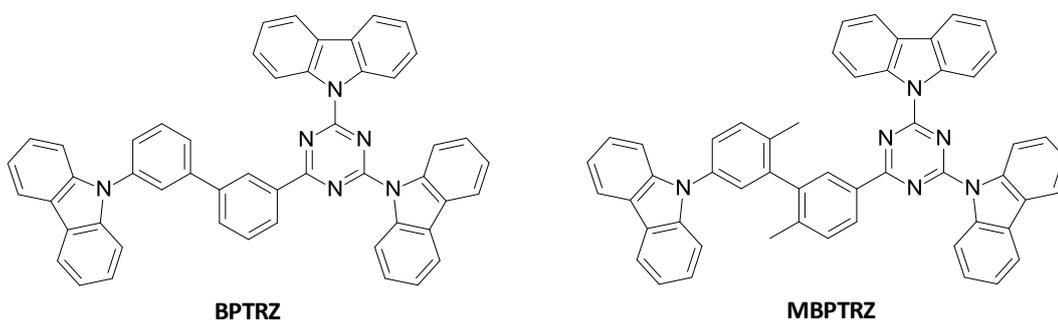


Abbildung 7.2: Bipolare 1,3,5-Triazinverbindungen **BPTRZ** und **MBPTRZ**.

Die Synthese der beiden 1,3,5-Triazinverbindungen **BPTRZ** und **MBPTRZ** gelang über Substitutions- und Kupplungsreaktionen. Zunächst wurde das dihalogenierte Biphenyl hergestellt, das einfach mit einer Carbazoleinheit substituiert wurde. Die zweite funktionelle Gruppe wurde zum Boronsäureester umgesetzt, um schließlich in einer Suzuki-Kupplung den Dicarbazoltriazin substituenten einzuführen.

Beide Verbindungen zeigen eine hohe thermische Stabilität von über 400 °C und können sublimiert werden. Des Weiteren bilden die beiden Materialien stabile amorphe Filme mit Glasübergängen von 134 °C bzw. 154 °C. Die Triplettenergien konnten mit 2,70 eV und 2,81 eV aus den 0-0 Übergängen der Phosphoreszenzspektren bestimmt werden. Die höhere Triplettenergie von **MBPTRZ** lässt sich dabei auf die verringerte Konjugation durch die zusätzliche Verdrillung des Biphenyls durch die beiden Methylgruppen zurückführen. In der Cyclovoltammetrie zeigt sich ein irreversibles Verhalten bei der Oxidation, da eine Oligomerisierung der oxidierten Spezies in 3- und 6-Position des Carbazols auftritt. Die Ionisationspotentiale ergeben sich zu 5,84 eV für **BPTRZ** und 5,80 eV für **MBPTRZ** aus der Photoelektronen-

spektroskopie und stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten aus den DFT-Berechnungen überein.

Abschließend wurden die beiden Triazinverbindungen als Matrixmaterialien für den blauen Phosphoreszenzemitter Flrpic in OLEDs getestet. Aufgrund der Anordnung der Energieniveaus verläuft der Elektronen- und Lochtransport innerhalb der Emissionsschicht hauptsächlich über die Matrixmaterialien **BPTRZ** und **MBPTRZ**. Die Exzitonen werden durch Rekombination von Ladungsträgern auf den Hostmaterialien gebildet und übertragen ihre Energie wegen der höheren Triplettenergie der Matrix im Vergleich mit dem Emitter durch einen exothermen Energietransfer auf den Emitter Flrpic, der anschließend strahlend in den Grundzustand zurückkehrt. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit **MBPTRZ** als Matrixmaterial erreicht. Das Bauteil erzielte dabei eine maximale externe Quanteneffizienz von 7,0% und eine Lichtausbeute von 6,3 lm/W.

1,3,5-Triazine als TADF-Emitter und TADF-Matrixmaterial

Zunächst wurden die 1,3,5-Triazinverbindungen als TADF-Emitter untersucht. Die Materialien weisen eine räumlich getrennte, aber aneinandergrenzende Elektronendichteverteilung des HOMOs und des LUMOs auf und bilden daher einen Charge-Transfer-Komplex im angeregten Zustand aus. Durch die starke Verdrillung im Biphenyl wird die Planarisierung und die damit einhergehende Überlappung der Molekülorbitale zwischen dem Donor- und Akzeptorteil weitestgehend unterdrückt. Beide Bedingungen sind Voraussetzung für ein geringes Singulett-Triplett-Splitting ΔE_{ST} , um eine Emission über den TADF-Prozess durch thermische Aktivierung zu ermöglichen. Anhand der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie konnte in den beiden Molekülen **BPTRZ** und **MBPTRZ** durch thermische Anregung des Triplettzustandes über RISC eine verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden und eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute erzielt werden. Jedoch sind die maximalen Werte der Fluoreszenzquantenausbeute von 17% zu niedrig, um **BPTRZ** und **MBPTRZ** als effiziente TADF-Emitter einzusetzen. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der zu langen Lebenszeit der Triplettzustände von ca. 600 μ s, wodurch der nichtstrahlende Zerfall überhand gewinnt. Allerdings sind die langen Triplettlebensdauern vorteilhaft bei der Verwendung von **BPTRZ** und **MBPTRZ** als Matrixmaterialien für TADF-Emitter, um die Triplettenergie von der Matrix

auf den Emitter zu übertragen. Um dies zu überprüfen, wurden deshalb OLEDs mit **BPTRZ** als Matrixmaterial für den grünen TADF-Emitter 4CzIPN gefertigt. Bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 konnte eine hohe Quanteneffizienz von 14,4% erzielt werden. Das theoretische Limit von herkömmlichen Fluoreszenzemittern liegt bei 5%, wenn man die interne Quanteneffizienz von 25% und eine realistische Auskopplungseffizienz von 20% berücksichtigt. Somit konnte das theoretische Limit für herkömmliche Fluoreszenzemitter schon deutlich übertroffen werden und die Quanteneffizienz durch eine weitere Optimierung der Bauteilgeometrie sicher noch weiter gesteigert werden. Es können somit vergleichbare Effizienzen wie mit phosphoreszente OLEDs erreicht werden, was das Potential von TADF-Systemen zeigt.

8 Summary

Today organic light-emitting diodes have gained entry in several applications like displays for smartphones and TVs. Another goal is the use of OLEDs for lighting applications because of their feature as flat light source. In combination with the ability to realize flexible components, completely new design and application possibilities arise. As efficient alternative to light bulbs, OLEDs represent the illumination technology of the future. The required white light is obtained by combination of emitters of the three primary colors red, green and blue. Several stable host-emitter-systems are known for the two colors red and green, but stable blue emitters and compatible hosts are rare and are in the focus of OLED materials research. This thesis deals with the synthesis and characterization of new bipolar host materials on the basis of arylsubstituted 1,2,4-triazoles and 2,4-bis(carbazol-9-yl)-1,3,5-triazines. These acceptor units are connected to a hole transporting carbazole across a bridging unit, which prevents the conjugation between the donor and acceptor unit. Both classes of materials must fulfill several requirements for the use as host materials. Therefore, the thermal, photophysical and electrochemical properties were investigated. Afterwards their suitability as host materials for blue phosphorescent emitters was tested by energy transfer experiments and by incorporation in OLEDs.

A significant future potential is expected by the concept of thermally activated delayed fluorescence (TADF), since apart from the singlet excitons also the triplet excitons can be utilized for the emission via fluorescence. The advantage of this system is that theoretically 100% of the electric energy can be used for the emission of light without the need of a heavy metal atom for spin reversal. For this reason, the triazine compounds were also tested as TADF-emitter and TADF-host material.

1,2,4-Triazoles as host materials for phosphorescent emitters

Based on the DFT-calculations it is shown that by enlargement of the conjugation from **TTaz** to **DBFTaz** and **DBFTazC** the triplet energy is counterintuitively increased. This is due the fact that in **TTaz** the triplet state can only be stabilized, if a sufficient conjugated system is formed by a geometrical distortion. This geometrical planarization leads to an increase of the ground-state energy and therefore to a decrease of the triplet energy. By enlargement of the conjugated system in **DBFTaz** and **DBFTazC** the geometrical distortion is prevented and higher triplet energies are realized, which are possibly high enough for an energy transfer to a blue phosphorescent emitter. By introduction of the carbazole group in **DBFTazC** a bipolar host material is obtained, in which the electron transporting triazole unit is separated from the hole transporting carbazole by a dibenzofuran bridge. For direct comparison besides the 1,3,5-substituted 1,2,4-triazoles also the analogous 3,4,5-substituted compounds were synthesized.

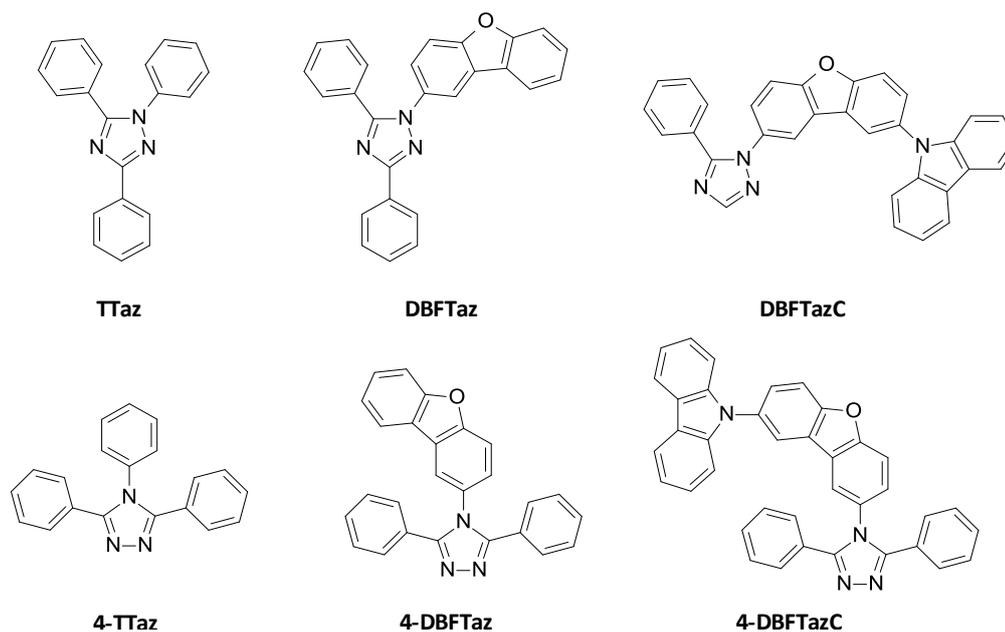


Abbildung 8.1: Overview of the synthesized 1,2,4-triazines.

The synthesis of the triazole compounds was carried out using different routes. While the triazole ring of **TTaz** and **DBFTaz** was formed by a ring-closure reaction, **DBFTazC** was synthesized via an Ullmann-coupling at the 1H-1,2,4-triazole core. The analogous 3,4,5-substituted 1,2,4-triazoles were received by conversion of the amino compounds (aniline, 2-aminodibenzofuran, 2-amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran) with

N,N'-dibenzoylhydrazine in a ring-closure reaction or with 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole in a condensation reaction.

All investigated triazole materials are characterized by a high thermal stability and their tendency to sublime, which enables the processing by vapor deposition. In the DSC experiment the triazoles **DBFTaz**, **4TTaz** and **4-DBFTaz** show crystalline behavior. By introduction of the space-filling carbazole unit in **DBFTazC** and **4-DBFTazC** crystallization is suppressed and amorphous films with glass transition temperatures of 90 °C and 146 °C were received. From the phosphorescence spectra at 5 K the triplet energies were determined from the 0-0 transition. The triplet energies are above 2.82 eV for all triazoles beside **TTaz**, what makes the materials suitable hosts for blue phosphorescent emitters. In the cyclic voltammetry measurements reversible reduction of **DBFTaz** and **DBFTazC** could be demonstrated and therefore the stability of the radical anions can be expected. The oxidation was only observable in the presence of an easily oxidizing group like carbazole in **DBFTazC** and **4-DBFTazC**. It displayed an irreversible behavior, which can be attributed to side reactions at the unblocked 3- and 6-position of the carbazole upon oxidation. The ionization potentials of 5.87 eV for **DBFTazC** and 5.70 eV for **4-DBFTazC** were determined by photoelectron spectroscopy and show very good agreement with the values of the DFT-calculations. The energy transfer experiments of films with **DBFTaz** as host material for the light blue phosphorescence emitter Flrpic confirm that the triplet energy of 2.95 eV is high enough for an efficient energy transfer. Because the other triazoles **DBFTazC**, **4-DBFTaz** and **4-DBFTazC** possess even higher triplet energies, these materials should also be suitable as host material for light or even deep blue emitters.

1,3,5-Triazines as host materials for phosphorescent emitters

The bipolar 1,3,5-triazines are characterized by a combination of a hole transporting carbazole with an electron transporting triazine unit, which are connected by a fully-aromatic, but non-conjugated biphenyl bridge. The separation of the donor and acceptor unit by the meta-linked biphenyl bridge should cause a high triplet energy to enable the use as bipolar host materials in OLEDs.

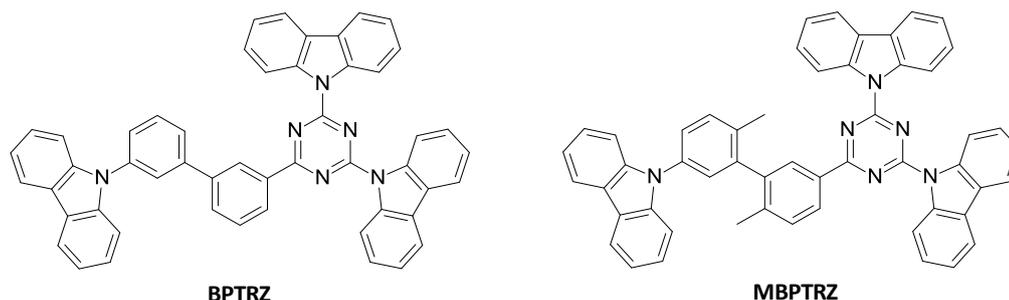


Abbildung 8.2: Bipolar 1,3,5-triazine compounds **BPTRZ** and **MBPTRZ**.

Both substitution and coupling reactions were used in the synthesis of the 1,3,5-triazines **BPTRZ** and **MBPTRZ**. Initially, the dihalogenated biphenyl was prepared, which was then monosubstituted by a single carbazole. The second functional group was converted into the boronic acid ester, to finally introduce the dicarbazoletriazine unit by Suzuki-coupling.

Both compounds show a high thermal stability of over 400 °C and can be sublimed. Furthermore, both materials form stable amorphous films with glass temperatures of 134 °C and 154 °C. The triplet energies of 2.70 eV and 2.81 eV were determined from the 0-0 transition of the phosphorescence spectra. The additional twist in the biphenyl unit due to both methyl groups in **MBPTRZ** leads to a reduced conjugation and thus to a higher triplet energy in comparison to **BPTRZ**. In the cyclic voltammetry measurements an irreversible behavior upon oxidation is recognized because an oligomerization reaction of the oxidized species in 3- and 6- position of the carbazole takes place. The ionization potentials of 5.84 eV for **BPTRZ** and 5.80 eV for **MBPTRZ** were received from photoelectron spectroscopy and are in very good agreement with the theoretical values from the DFT-calculations.

Finally, both triazines were tested as host materials for the blue phosphorescence emitter Flrpic in OLEDs. Due to the arrangement of the energy levels, the electron and hole transport within the emission layer takes places mainly at the host materials **BPTRZ** and **MBPTRZ**. The excitons were generated by recombination of charge carriers on the host materials and transfer their energy by an exothermic energy transfer onto the emitter because of the higher lying triplet energy of the host in comparison with the emitter Flrpic. The best results were achieved with **MBPTRZ** as host material. The OLED reached a maximum external quantum efficiency of 7.0% and a power efficiency of 6.3 lm/W.

1,3,5-Triazines as TADF-emitter and TADF-host material

In a first run, the 1,3,5-triazines were investigated as TADF-emitters. The materials feature a spatially separated, but adjacent electron density distribution of the HOMOs and LUMOs and therefore form a charge-transfer-complex in the excited state. Because of the strong twist at the biphenyl, a planarization and thereby an overlap of the molecular orbitals between the donor and acceptor part is suppressed. Both conditions are requirements for a small singlet-triplet-splitting ΔE_{ST} to enable an emission by the TADF process via thermal activation. Based on the time-resolved fluorescence spectroscopy, in both molecules **BPTRZ** and **MBPTRZ** a delayed fluorescence could be recognized by thermal activation of the triplet state via RISC and an increase of the fluorescence quantum yield could be achieved. However, the maximum values of the fluorescence quantum yield of 17% are too low to use **BPTRZ** and **MBPTRZ** as efficient TADF-emitters. The reason for this is probably the long lifetime of the triplet states of about 600 μs , when non-radiative decay dominates. Nevertheless the long triplet lifetimes are advantageous, when **BPTRZ** and **MBPTRZ** are used as host materials for TADF-emitters, to transfer the triplet energy of the host onto the emitter. To proof this, OLEDs with **BPTRZ** as host material for the green TADF-emitter 4CzIPN were produced. At a luminance of 1000 cd/m^2 a high quantum efficiency of 14.4% was obtained. The theoretical limit of conventional fluorescence emitter is at 5%, considering an internal quantum efficiency of 25% and a realistic outcoupling efficiency of 20%. Thus the theoretical limit for conventional fluorescence emitters was far exceeded and by optimization of the device geometry a further increase could be expected. It is possible to obtain comparable efficiencies like phosphorescent OLEDs, which shows the potential of TADF-systems.

9 Experimenteller Teil

9.1 Messgeräte und Hilfsmittel

¹ H-NMR-Spektroskopie	Bruker AC300 (300 MHz)
¹³ C-NMR-Spektroskopie	Bruker AC300 (75 MHz)
Massenspektrometrie	Finnigan Mat 8500, MAT 112 S Varian mit EI-Ionisierung
Oligomer-GPC	HPLC-Pumpe: WATERS Model 510; Detektoren: UV-Detektor bei 254 nm (WATERS Model 486) und Differential RI-Detektor (WATERS Model 410); Säulen: quervernetztes Polystyrolgel (Polymer Laboratories; Länge: 2 x 60 cm; Breite: 0,8 cm; Porengröße: 100 Å; Partikelgröße: 5 µm); Elutionsmittel: THF (stab.); Flussrate: 0,5 ml/min; Druck: 80 bar; Eichung mit Polystyrolstandards
HPLC	Agilent 1100 Series mit UV-Detektor, RI-Detektor
Flashchromatographie	Kieselgel 60M, Korngröße 0,04-0,063 mm / 230-400 Mesh ASTM (MACHEREY-NAGEL)
Dünnschichtchromatographie	Polygram SIL G/UV ₂₅₄ Fertigfolien; 0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (MACHEREY-NAGEL) DC-Alufolien, Kieselgel 60 F ₂₅₄ (MERCK) Reversed Phase: DC-Alufolien, RP-18 F _{254s} (MERCK)
Sublimation	Turbomolekularpumpe: Leybold PT 151/361 KIT Dreizonenofen: Carbolite HZS 12/450 mit digitalen PID-Reglern E2132
TGA	Mettler Toledo TGA/SDTA851e (Standardmessung unter N ₂ , Heizrate: 10 K/min)
DSC	Perkin Elmer Diamond DSC (Standardmessung unter N ₂ , Heiz-/Kühlrate: 10 K/min)
UV/Vis-Spektroskopie	Varian Cary5000 Spektrometer JASCO V-670 Spektrophotometer

Fluoreszenzspektroskopie	JASCO FP-8600 Lumineszenzspektrometer; Ulbricht-Kugel ILF 835 (Durchmesser 100 mm; BaSO ₄ -Beschichtung)
Phosphoreszenzspektroskopie	zeitverzögerte Detektion mit ICCD-Kamera (Andor iStar DH734-18-F-9AM; Verzögerung 1 µs; Blendenöffnung: 10 ms); Temperaturkontrolle: Oxford Intelligent Temperature Controller-4 ITC-502; Anregungswellenlänge: 337,1 nm mit gepulsten Stickstofflaser LTB MNL106PD
Schichtdickenbestimmung	Veeco Dektak 150 Profilometer
Spin-Coater	SIEMENS Coros OP15 mit CONVAK1001
Cyclovoltammetrie	EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 263 A; Referenzelektrode: AgNO ₃ ; Interner Standard: Ferrocen/Ferrocenium; Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0,1 mol/l); Probenkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Standardvorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s
Photoelektronenspektroskopie	Riken Keiki Photoelektronenspektrometer AC 2

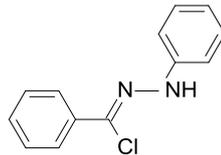
9.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Als Schutzgas wurde Argon (Linde 4.8) verwendet, das über Molekularsieb (3 Å) und Kalium auf Aluminiumoxid nachgereinigt wurde. Tetrahydrofuran wurde zur Trocknung über KOH erhitzt, destilliert und anschließend mehrere Tage über Kalium unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre gerührt. Diethylether wurde jeweils direkt vor der Verwendung über Alox B absolutiert. Alle weiteren trockenen Lösungsmittel wurden gekauft. Sonstige nicht trockene Lösungsmittel wurden vor der Verwendung einmal destilliert. Alle Ausgangskemikalien waren kommerziell erhältlich (Aldrich, Acros, ABCR, Alfa Aesar) und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

9.3 Synthesen

9.3.1 Triazolverbindungen

N-Phenylbenzhydrazonylchlorid 1



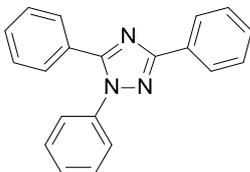
Zu einer Lösung aus 2,87 ml Benzaldehyd (3,00 g; 28,3 mmol) in 100 ml Toluol wird 2,79 ml Phenylhydrazin (3,06 g; 28,3 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt und das rohe Hydrazon wird ohne Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt. Zu einer Lösung aus 5,66 g N-Chlorsuccinimid (42,4 mmol) in 65 ml Dichlormethan wird bei 0 °C 6,22 ml Dimethylsulfid (5,27 g; 84,8 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 0 °C für 15 Minuten gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches auf -78 °C wird das Hydrazon, gelöst in 50 ml Dichlormethan, zugefügt und für 90 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 2 h. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 2/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 4,56 g (19,7 mmol, 70%, weißer Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,05 (s, 1H); 7,96-7,90 (m, 2H); 7,45-7,28 (m, 5H); 7,21-7,16 (m, 2H); 6,95 (tt, 1H)

MS: m/z (%) = 230 (30, M⁺), 194 (49), 91 (100), 77 (13), 65 (35), 40 (14)

1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol TTaz

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wird zu einer Suspension aus 2,0 ml Benzonitril (2,05 g; 19,9 mmol) und 2,65 g Aluminiumchlorid (19,9 mmol) in 20 ml trockenem o-Dichlorbenzol 4,00 g N-Phenylbenzhydrazonylchlorid **1** (17,3 mmol) gegeben. Die dunkle Reaktionslösung wird für 3 h bei 130 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit einer verdünnten NaOH-Lösung wird das Gemisch basisch gemacht und das Rohprodukt mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase wird mit verdünnter HCl-Lösung und danach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel mittels Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 5/1 (v/v) als Laufmittel aufgereinigt. Abschließend wird das Produkt über Zonensublimation aufgereinigt.

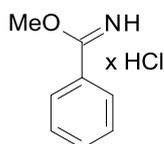
Charakterisierung:

Ausbeute: 1,51 g (5,1 mmol, 29%, gelber Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,28-8,22 (m, 2H); 7,60-7,54 (m, 2H); 7,51-7,33 (m, 11H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 162,0; 154,8; 138,3; 130,7; 130,2; 129,6; 129,5; 129,1; 129,0; 128,7; 128,0; 126,7; 125,5

MS: m/z (%) = 297 (100, M^+), 194 (79), 91(83), 64 (13)

Benzimidomethylester Hydrochlorid **2**

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 20,4 ml Benzonitril (20,62 g; 0,20 mol), 9,7 ml trockenes Methanol (7,69 g; 0,24 mol) und 40 ml trockenes Dichlormethan auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird für 2 h HCl-Gas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Überschüssiges HCl-Gas wird mit Hilfe einer Waschflasche in Wasser gebunden. Noch

während des Einleitens beginnt das Produkt auszufallen. Die Reaktionslösung wird gut verschlossen über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgas gelagert, da es leicht mit Luftfeuchtigkeit hydrolysieren kann.

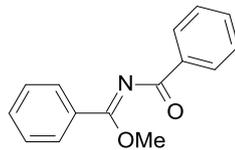
Charakterisierung:

Ausbeute: 31,35 g (0,18 mol, 91%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,41 (d, 2H); 7,72 (t, 1H); 7,58 (t, 2H); 4,58 (s, 3H)

MS: m/z (%) = 134 (100, M^+), 104 (99), 91 (10), 77 (46), 51 (22), 36 (27)

N-Benzoylbenzimidomethylester **3**



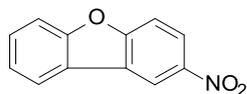
Zu einer Lösung aus 8,58 g Benzimidomethylester Hydrochlorid **2** (0,05 mol) in 100 ml trockenem Dichlormethan tropft man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren 15,2 ml Triethylamin (11,13 g; 0,11 mol). Die entstandene Suspension lässt man 1 h bei Raumtemperatur rühren, kühlt dann auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ab und tropft langsam 5,8 ml Benzoesäurechlorid (7,04 g; 0,05 mol) gelöst in 20 ml trockenem Dichlormethan zu. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann für 20 h. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit heißem Hexan extrahiert. Nach Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids und Entfernen des Hexans mittels Rotationsverdampfers bleibt ein oranges Öl, das nach mehreren Tagen auskristallisiert. Das Produkt wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgas gelagert, da es leicht mit Luftfeuchtigkeit hydrolysieren kann.

Charakterisierung:

Ausbeute: 9,92 g (0,04 mol, 83%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,01 (d, 2H); 7,60 (d, 2H); 7,53 (d, 1H); 7,44 (t, 2H), 7,40 (d, 1H); 7,31 (t, 2H); 4,04 (s, 3H)

MS: m/z (%) = 239 (18, M^+), 162 (11), 105 (100), 77 (60), 51 (51)

2-Nitrodibenzofuran 5

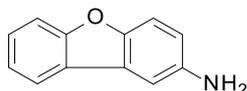
In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Gaseinlass wird unter Argon 7,88 g 4-Chlornitrobenzol (0,05 mol), 13,82 g wasserfreies Kaliumcarbonat (0,10 mol) und 5,8 ml 2-Bromphenol (8,65 g; 0,05 mol) in 70 ml trockenem DMF unter Rückfluss für 6 h gerührt. In einem zweiten ausgeheizten Schlenkkolben wird unter Argon 0,56 g Palladium(II)-acetat (2,5 mmol) und 1,31 g Triphenylphosphin (5,0 mmol) in 30 ml trockenem DMF gelöst und zu der Reaktionslösung gegeben. Das Gemisch wird für weitere 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 800 ml eiskaltes Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit einer NaCl-Lösung mehrmals gewaschen. Nach Trocknung mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Cyclohexan/THF 5/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 10,58 g (0,049 mol, 99%, gelber Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,88 (d, 1H); 8,40 (dd, 1H); 8,04 (d, 1H); 7,66 (d, 1H); 7,65 (d, 1H); 7,58 (td, 1H); 7,45 (td, 1H)

MS: m/z (%) = 213 (100, M^+), 183 (30), 167 (43), 155 (21), 139 (94)

2-Aminodibenzofuran 6

In einem Schlenkkolben wird 2,40 g 2-Nitrodibenzofuran **5** (11,4 mmol) in 30 ml THF gelöst. Anschließend gibt man unter Argon 0,3 g des Katalysators 10% Palladium auf Aktivkohle (0,28 mmol) zu der Lösung hinzu und rührt für einige Minuten bei Raumtemperatur. Danach wird unter Argongegenstrom 5,6 ml Hydrazinhydrat (5,80 g;

114,0 mmol) langsam und unter starker Gasentwicklung zugetropft und das Gemisch unter Rückfluss für 18 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Katalysator über eine Aloxsäule abfiltriert und mit THF nachgespült. Das THF wird im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 1/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

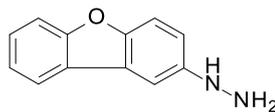
Charakterisierung:

Ausbeute: 1,90 g (10,3 mmol, 90%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7,86 (d, 1H); 7,51 (d, 1H); 7,42 (td, 1H); 7,36 (d, 1H); 7,30 (d, 1H), 7,24 (d, 1H); 6,83 (dd, 1H); 3,71 (s, 2H)

MS: m/z (%) = 183 (100, M^+), 154 (10), 127 (12)

2-Hydrazinodibenzofuran 7



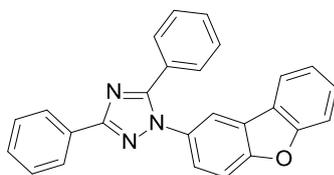
0,91 g 2-Aminodibenzofuran **6** (5,0 mmol) wird in 5 ml konz. HCl aufgeschlämmt und 0,34 g Natriumnitrit (5,0 mmol) in 5 ml Wasser bei 0 °C zugetropft. Die Mischung wird für 30 Minuten bei 0 °C gerührt und anschließend überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört. Danach erfolgt tropfenweise Zugabe von 3,38 g Zinn(II)-chlorid dihydrat (15,0 mmol) in 5 ml konz. HCl bei 0 °C zur Reaktionslösung. Die Suspension wird für 1 h bei 0 °C gerührt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Der Filterkuchen wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer NaOH-Lösung basisch gemacht. Das Produkt wird mit EtOAc extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 0,88 g (4,5 mmol, 89%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7,91 (d, 1H); 7,53 (d, 1H); 7,47-7,39 (m, 3H); 7,31 (t, 1H); 6,94 (dd, 1H), 5,27 (s, 1H); 3,71 (s, 2H)

MS: m/z (%) = 198 (100, M^+), 182 (99), 168 (29), 155 (35), 139 (25), 127 (24), 91 (18), 59 (31)

1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol DBFTaz

In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Soxhletaufsatz werden 2,30 g N-Benzoylbenzimidomethylester **3** (9,6 mmol) und 2,10 g 2-Hydrazinodibenzofuran **7** (10,5 mmol) in 350 ml tr. Toluol gelöst. In die Soxhlethülse wird Molekularsieb mit Porengröße 4 Å gegeben, um das während der Reaktion entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Das Gemisch wird für 6 d unter Rückfluss gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 3/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt und zur weiteren Aufreinigung in Acetonitril umkristallisiert. Abschließend wird das Produkt im Zonenofen sublimiert.

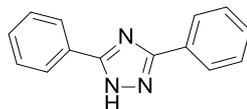
Charakterisierung:

Ausbeute: 1,23 g (3,2 mmol, 33%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,27 (dd, 2H); 8,10 (d, 1H); 7,91 (d, 1H); 7,65-7,30 (m, 13H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 162,1; 157,2; 155,8; 155,2; 133,7; 130,8; 130,2; 129,6; 129,1; 128,8; 128,3; 128,0; 126,7; 125,4; 125,0; 123,7; 123,4; 121,3; 118,4; 112,5; 112,1

MS: m/z (%) = 387 (73, M^+), 362 (15), 181 (100), 167 (29), 152 (24), 139 (22), 105 (27), 77 (18)

3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol 8

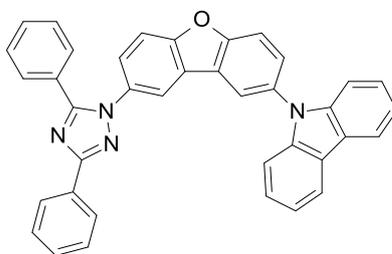
In einem Schlenkcolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wird unter Argonatmosphäre 4,0 g Benzoessäurehydrazin (29,3 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 40 ml Benzotrifluorid (40,4 g; 391,8 mmol) wird die Lösung für 40 h unter Rückfluss gerührt und entstehendes Wasser über den Wasserabscheider aufgefangen. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird und mit Isopropanol gewaschen wird. Das Rohprodukt wird in Isopropanol umkristallisiert.

Charakterisierung:

Ausbeute: 1,9 g (17,6 mmol, 60%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,11-8,02 (m, 4H); 7,52-7,43 (m, 6H)

MS: m/z (%) = 221 (100, M^+), 118 (84), 91 (32), 89 (20), 77 (17), 63 (14)

1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,5-diphenyl-1,2,4-triazol 10

In einem ausgeheiztem Schlenkcolben werden unter Argon 500 mg 3,5-Diphenyl-1H-1,2,4-triazol **8** (2,26 mmol) in 5 ml DMAc gelöst und langsam 1,55 ml 2M n-Butyllithium (2,49 mmol) zugetropft. Die Lösung wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich leicht erwärmt und gelb färbt. Die entstandene Lösung wird langsam zu einer Lösung aus 660 mg 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** (1,60 mmol), 29 mg Kupfer(I)-iodid (0,15 mmol), 22 mg rac-trans-N,N'-Bis(2-pyridylmethyliden)-1,2-diaminocyclohexan (0,08 mmol) und 1,16 g Cäsium-carbonat (3,00 mmol) in 5 ml DMAc hinzugegeben und 96 h bei Rückfluss gerührt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das DMAc im Vakuum abdestilliert. Das

Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 3/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung:

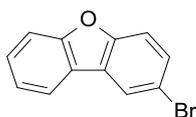
Ausbeute: 31 mg (0,06 mmol, 3%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,25 (dd, 1H); 8,17 (dt, 2H); 8,09 (dd, 2H); 7,84 (d, 1H); 7,70 (dd, 1H); 7,68 (d, 1H); 7,62-7,27 (m, 16H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 156,5; 156,0; 155,2; 141,4; 134,0; 133,3; 130,7; 130,3; 129,6; 129,2; 129,1; 128,8; 128,7; 127,9; 127,7; 127,1; 126,7; 126,2; 125,6; 125,1; 125,0; 123,4; 120,5; 120,2; 118,6; 113,4; 112,8; 109,6

MS: m/z (%) = 552 (100, M^+), 346 (60), 317 (16), 173 (67), 159 (14), 146 (21)

2-Bromdibenzofuran 11



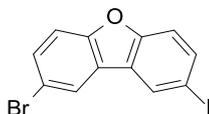
In einem Dreihalskoben mit Tropftrichter und Intensivkühler wird 20,0 g Dibenzofuran (118,9 mmol) in 100 ml Chloroform gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. 6,1 ml Brom (19,0 g; 118,9 mmol) werden in 30 ml Chloroform gelöst und binnen 45 Minuten so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 5 °C steigt. Nach 20 Minuten ist HBr-Entwicklung erkennbar. Überschüssiges HBr wird mit Hilfe einer Waschflasche in Wasser gebunden. Die Temperatur wird auf 15 °C erhöht und die Reaktionslösung für 9 h gerührt. Die Lösung wird mit 100 ml Methanol versetzt, auf 0 °C abgekühlt und 2 h ausgerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgenutscht und mit 30 ml kaltem Methanol nachgewaschen.

Charakterisierung:

Ausbeute: 19,2 g (77,7 mmol, 65%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,07 (d, 1H); 7,91 (d, 1H); 7,60-7,42 (m, 4H); 7,36 (dt, 1H)

MS: m/z (%) = 246 (28, M^+), 167 (19), 139 (100), 113 (18), 98 (14), 87 (25), 74 (31), 63 (30), 51 (22), 40 (20)

2-Brom-8-ioddibenzofuran **12**

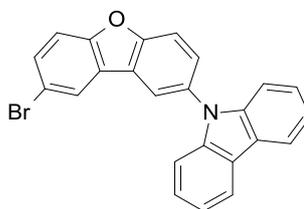
9,0 g 2-Bromdibenzofuran **11** (23,4 mmol), 3,7 g Iod (14,6 mmol) und 1,9 g Iodsäure (10,9 mmol) werden in 60 ml Essigsäure, 9 ml Schwefelsäure, 12 ml Wasser und 9 ml Chloroform gelöst und 3 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Der Niederschlag wird mit wenig Essigsäure sowie mit Wasser und Methanol gewaschen.

Charakterisierung:

Ausbeute: 12,4 g (33,3 mmol, 91%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,22 (d, 1H); 8,02 (d, 1H); 7,75 (dd, 1H); 7,58 (dd, 1H); 7,44 (d, 1H); 7,35 (d, 1H)

MS: m/z (%) = 372 (100, M^+), 245 (15), 217 (17), 138 (18)

2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9**

17,4 g 2-Brom-8-iododibenzofuran **12** (46,6 mmol), 8,6 g Carbazol (51,2 mmol), 1,8 g Kupferpulver (28,0 mmol) und 16,1 g Kaliumcarbonat (116,5 mmol) werden in 50 ml DMAc für 24 h bei Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird 400 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches 8/1 (v/v) zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit 100 ml Methanol/Wasser-Gemisch 8/1 (v/v) gewaschen und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Der Kupferkatalysator wird mit einer Kieselgelsäule mit THF als Laufmittel entfernt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Toluol/Cyclohexan 1/2 (v/v) als Laufmittel aufgereinigt.

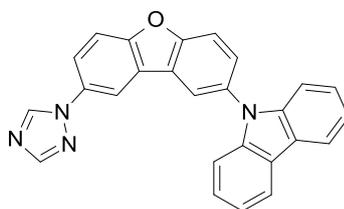
Charakterisierung:

Ausbeute: 10,8 g (26,2 mmol, 56%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,18 (d, 2H); 8,08 (2x d, 2H); 7,79 (d, 1H); 7,64 (td, 2H); 7,54 (d, 1H); 7,46-7,28 (m, 6H)

MS: m/z (%) = 412 (100, M^+), 332 (68), 302 (35), 166 (45), 151 (27), 137 (11)

1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,2,4-triazol 13



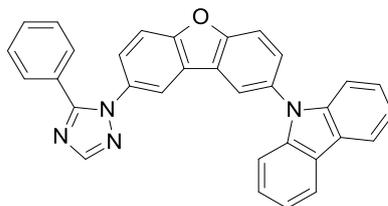
In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden unter Argon 6,0 g 2-Brom-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **9** (14,5 mmol), 1,4 g 1,2,4-Triazol (20,3 mmol), 0,55 g Kupfer(I)-iodid (2,9 mmol) und 11,2 g Cäsiumcarbonat (29,0 mmol) in 40 ml wasserfreiem DMF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und danach für 46 h bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels mittels Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 1/1 (v/v) als Laufmittel aufgereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 3,7 g (9,2 mmol, 64%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,61 (s, 1H); 8,26 (d, 1H); 8,21-8,16 (m, 3H); 8,15 (s, 1H); 7,84 (d, 1H); 7,83 (dd, 1H); 7,77 (1H); 7,71 (dd, 1H); 7,47-7,37 (m, 4H); 7,33 (dd, 1); 7,31 (dd, 1H)

MS: m/z (%) = 400 (100, M^+), 346 (18), 317 (17), 200 (12), 173 (40), 144 (15)

1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-5-phenyl-1,2,4-triazol DBFTazC

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden unter Argon 3,1 g 1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-1,2,4-triazol **13** (7,7 mmol), 86 mg Pd(OAc)₂ (0,39 mmol), 147 mg Kupfer(I)-iodid (0,77 mmol) und 5,9 g Cäsiumcarbonat (15,4 mmol) vorgelegt. Über das Septum erfolgt die Zugabe von 3,5 ml Iodbenzol (6,3 g; 30,9 mmol) und 45 ml wasserfreiem DMF. Die Mischung wird durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und für 24 h bei Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser hinzugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase mittels Rotationsverdampfers wird der Katalysator über eine Kieselgelsäule mit THF als Laufmittel entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 1/1 (v/v) als Laufmittel aufgereinigt. Abschließend wird das Produkt im Zonenofen sublimiert.

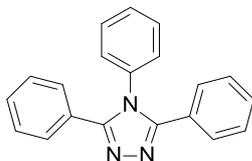
Charakterisierung:

Ausbeute: 2,6 g (5,5 mmol, 71%, weißer Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,17 (dt, 2H); 8,14 (s, 1H); 8,05 (dd, 2H); 7,84 (d, 1H); 7,70 (dd, 1H); 7,67 (d, 1H); 7,55-7,50 (m, 2H); 7,48-7,27 (m, 10 H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 156,5; 155,9; 154,3; 151,8; 141,4; 133,9; 133,4; 130,3; 129,0; 128,8; 127,72; 127,70; 126,2; 125,5; 125,1; 125,0; 123,4; 120,6; 120,2; 120,1; 118,5; 113,5; 112,9; 109,6

MS: m/z (%) = 476 (100, M⁺), 346 (54), 317 (18), 173 (18)

3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol 4-TTaz

1,31 ml Phosphortrichlorid (2,06 g; 15,0 mmol) wird zu einer Lösung aus 5,48 ml Anilin (5,59 g; 60,0 mmol) in 10 ml o-Dichlorbenzol gegeben und das Gemisch für 1 h bei 100 °C gerührt. Danach erfolgt die Zugabe von 2,40 g N,N'-Dibenzoylhydrazin (10,0 mmol). Die Reaktionslösung wird für 20 h bei 190 °C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und 100 ml 2N HCl-Lösung zur Bildung des Anilin-Salzes hinzugegeben. Die Mischung wird abfiltriert und mit heißem Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Dichlormethan wird mittels Rotationsverdampfer und das o-Dichlorbenzol über Vakuumdestillation entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit EtOAc/CH₂Cl₂ 1/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt. Abschließend wird das Produkt im Zonenofen sublimiert.

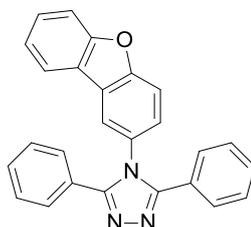
Charakterisierung:

Ausbeute: 1,42 g (4,8 mmol, 48%, weißer Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7,50-7,26 (m, 11H); 7,17-7,12 (m, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 154,9; 135,3; 130,0; 129,8; 129,7; 129,0; 128,6; 127,9; 127,1

MS: m/z (%) = 297 (100, M⁺), 194 (22), 180 (34), 91 (22), 77 (59), 52 (20)

4-(Dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol 4-DBFTaz

In einem ausgeheizten Dreihalskolben wird unter Argon 2,0 g 2-Aminodibenzofuran **6** (10,9 mmol) in 10 ml trockenem N-Methyl-2-pyrrolidon gelöst und 0,36 g Aluminiumchlorid (2,7 mmol) zugegeben. Die Mischung wird für 2 h bei 135 °C gerührt und anschließend 0,9 g 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (4,1 mmol) in 4 ml trockenem NMP beigefügt. Die Reaktionslösung wird für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 100 ml einer 15%-igen HCl-Lösung hinzugegeben und 2 h im Eisbad ausgerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit 200 ml Eiswasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Das Produkt wird zum Abschluss im Zonenofen sublimiert.

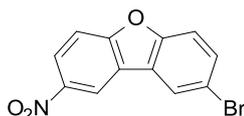
Charakterisierung:

Ausbeute: 1,10 g (2,8 mmol, 70%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7,86 (d, 1H); 7,75 (d, 1H); 7,63 (dt, 1H); 7,62 (d, 1H); 7,54 (td, 1H); 7,49-7,43 (m, 4H); 7,40-7,22 (m, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 157,2; 156,0; 155,2; 130,4; 129,8; 128,9; 128,7; 128,6; 127,1; 126,8; 125,8; 123,5; 123,3; 121,4; 120,3; 113,2; 112,3

MS: m/z (%) = 387 (78, M^+), 284 (29), 183 (100), 154 (13), 139 (15), 127 (15), 77 (10)

2-Brom-8-nitrodibenzofuran 14

10,7 g 2-Nitrodibenzofuran **5** (50,0 mmol) wird in 125 ml Chloroform und 125 ml Essigsäure bei 40 °C gelöst. 5,0 ml Brom (16,0 g; 100,0 mmol) wird mit ca. 12,5 g

Kieselgel verrührt und anschließend bei 40 °C zur Reaktionslösung zugegeben. Die Mischung wird für 18 h bei 65 °C gerührt. Da laut DC noch Edukt vorhanden ist, wird nochmal 2,5 ml Brom (8,0 g; 50,0 mmol) auf Kieselgel zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 24 h bei 65 °C gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Kieselgel abfiltriert und mit viel Chloroform gespült. Die organische Phase wird mit einer Natriumthiosulfatlösung und zweimal mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/THF 10/1 (v/v) als Laufmittel aufgereinigt.

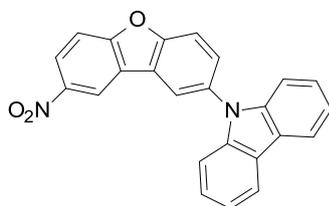
Charakterisierung:

Ausbeute: 11,86 g (42,5 mmol, 85%, weißer Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,84 (d, 1H); 8,42 (dd, 1H); 8,16 (d, 1H); 7,66 (d, 2H); 7,52 (d, 1H)

MS: m/z (%) = 291 (100, M⁺), 261 (10), 245 (23), 235 (10), 217 (38), 138 (47), 126 (14)

2-(Carbazol-9-yl)-8-nitrodibenzofuran **15**



In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden unter Argon 11,0 g 2-Brom-8-nitrodibenzofuran **14** (37,7 mol) in 100 ml trockenem DMAc gelöst und nach Zugabe von 6,9 g Carbazol (41,3 mmol), 1,4 g Kupfer (22,0 mmol) und 12,9 g K₂CO₃ (93,3 mmol) unter Argon die Reaktionslösung für 72 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch auf 800 ml eines kalten Methanol/Wasser-Gemisches (8/1) gegossen und für 15 Minuten ausgerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit dem Methanol/Wasser-Gemisch (8/1) gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in THF aufgenommen und das Kupfer über einen Faltenfilter abfiltriert. Das THF wird mittels Rotationsverdampfer entfernt und das

Rohprodukt in Hexan suspendiert. Das Gemisch wird 15 Minuten in der Siedehitze gerührt und das Produkt heiß abfiltriert.

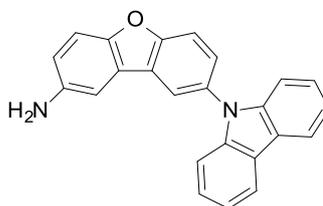
Charakterisierung:

Ausbeute: 7,93 g (21,0 mmol; 56%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,89 (d, 1H); 8,48 (dd, 1H); 8,23 (d, 1H); 8,19 (d, 2H); 7,88 (d, 1H); 7,76 (dd, 1H); 7,47-7,30 (m, 6H)

MS: m/z (%) = 378 (100, M^+), 332 (38), 302 (10), 151 (10)

2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran 16



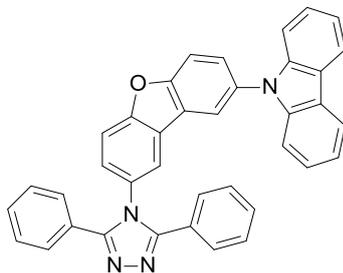
In einem Dreihalskolben wird 7,9 g 2-(Carbazol-9-yl)-8-nitrodibenzofuran **15** (21,0 mmol) in 150 ml THF gelöst. Danach gibt man unter Argon 0,6 g des Katalysator 10% Palladium auf Aktivkohle (0,54 mmol) zu der Lösung hinzu und rührt für 10 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend wird unter Argongegenstrom 10,2 ml Hydrazinhydrat (10,5 g; 209,6 mmol) langsam und unter starker Gasentwicklung zugetropft und das Gemisch unter Rückfluss für 72 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Katalysator über eine Aloxsäule abfiltriert und mit THF nachgespült. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 1/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

Charakterisierung:

Ausbeute: 4,75 g (13,6 mmol; 65%; weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,18 (d, 2H); 8,00 (d, 1H); 7,71 (d, 1H); 7,56 (dd, 1H); 7,47-7,26 (m, 7H); 7,20 (d, 1H); 6,90 (dd, 1H); 3,68 (s, 2H)

MS: m/z (%) = 348 (100, M^+), 319 (38), 291 (36), 174 (80), 160 (47), 145 (36)

4-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol 4-DBFTazC

In einem Dreihalskolben wird 5,3 g 2-Amino-8-(carbazol-9-yl)-dibenzofuran **16** (15,1 mmol) in 40 ml trockenem NMP gelöst. Nach Zugabe von 0,5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid (3,8 mmol) wird das Gemisch für 2 h bei 135 °C gerührt. Anschließend werden 1,3 g 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (5,7 mmol), gelöst in 8 ml trockenem NMP, zu der Reaktionslösung hinzugegeben und für 72 h bei 190 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch auf 500 ml einer 15%-igen HCl-Lösung gegossen und für 1 h im Eisbad gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Trockenschrank wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/EtOAc 1/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt. Abschließend wird das Produkt im Zonenofen sublimiert.

Charakterisierung:

Ausbeute: 1,62 g (2,9 mmol; 52%; weißer Feststoff)

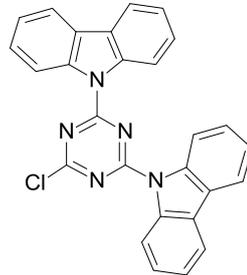
¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,16 (d, 2H); 8,00 (d, 1H); 7,85 (d, 1H); 7,74-7,67 (m, 3H); 7,47-7,27 (m, 13H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 156,5; 155,8; 155,0; 141,2; 133,4; 130,5; 129,7; 128,8; 128,5; 128,0; 127,4; 126,8; 126,0; 125,6; 125,2; 24,6; 123,3; 120,4; 120,2; 120,1; 113,4; 113,3; 109,4

MS: m/z (%) = 552 (100, M⁺), 449 (19), 332 (10)

9.3.2 Triazinverbindungen

2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-chlor-1,3,5-triazin 17



In einem ausgeheizten Schlenkcolben mit Septum werden 2,84 g Carbazol (17,0 mmol) in 60 ml trockenen THF gelöst. Zu der Carbazollösung wird tropfenweise 10,0 ml n-Butyllithium (16,0 mmol; 1,6 M in Hexan) zugegeben und die Mischung für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. In einem separaten Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Dreiweghahn und Septum wird 1,47 g Cyanurchlorid (8,0 mmol) in 40 ml trockenem THF unter Argon gelöst. Die Carbazol-Lithium-Lösung wird mittels einer Transferkanüle innerhalb von 10 Minuten zu der Cyanurchloridlösung zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 6 h unter Rückfluss gerührt. Zur abgekühlten Reaktionslösung werden 40 ml Wasser zugegeben. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Wasser, Hexan und Diethylether gewaschen. Durch Heißfiltration aus Ethanol wird das unlösliche Produkt weiter aufgereinigt.

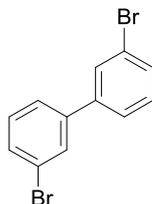
Charakterisierung:

Ausbeute: 2,49 g (5,58 mmol, 70%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,94 (d, 4H); 8,07 (d, 4H); 7,57-7,41 (m, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 170,7; 164,1; 138,6; 127,4; 127,0; 124,2; 119,9; 118,0

MS: m/z (%) = 445 (100, M^+), 222 (34), 192 (36), 166 (38)

3,3'-Dibrombiphenyl 18

In einem Kolben wird 5,0 g 3-Bromphenylboronsäure (24,9 mmol) in 65 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 0,05 g Kupfer(I)-chlorid (0,5 mmol) wird die Mischung für 4 h an Luft bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und mit Essigsäureethylester gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt und das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel gereinigt.

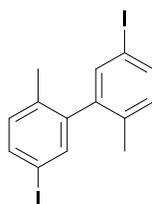
Charakterisierung:

Ausbeute: 2,32 g (7,4 mmol, 60%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7,70 (t, 2H); 7,52-7,45 (m, 4H); 7,31 (t, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 141,9; 130,9; 130,5; 130,3; 125,9; 132,1

MS: m/z (%) = 312 (100, M^+), 152 (100), 126 (10), 76 (35)

3,3'-Diiod-6,6'-dimethylbiphenyl 19

9,89 g 2,2'-Dimethylbiphenyl (54,0 mmol) werden in 70 ml Essigsäure und 10 ml Wasser auf 80 °C erhitzt, um eine klare Lösung zu erhalten. Nach Zugabe von 10,96 g Iod (43,0 mmol), 5,73 g Iodsäure (32,0 mmol), 2 ml Schwefelsäure und 10 ml Chloroform wird die Mischung für 6,5 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Iod durch Zugabe von Natriumhydrogensulfid-Lösung zerstört. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert und die organische Phase mit Wasser und einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen.

Man trocknet mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer. Das ölige Produkt wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

Charakterisierung:

Ausbeute: 7,40 g (17,0 mmol, 32%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7,78 (dd, 2H); 7,42 (d, 2H); 7,00 (d, 2H); 1,99 (s, 6H)

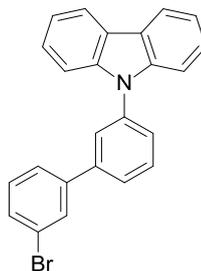
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 142,4; 137,7; 136,7; 135,6; 131,9; 90,6; 19,5

MS: m/z (%) = 434 (100, M^+), 180 (67), 165 (76), 89 (38), 75 (16)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Ullmann-Kupplung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon 3,3'-Dihalogenbiphenyl **18** bzw. **19** (9,2 mmol), 0,18 g Kupferiodid (0,9 mmol), 0,11 g trans-1,2-Diaminocyclohexan (0,9 mmol) und 4,11 g Kaliumphosphat (19,4 mmol) in 60 ml Dioxan gelöst und für 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit THF verdünnt. Der Kupferkatalysator und anorganische Salze werden durch Filtration über eine Alox-N Säule mit THF als Laufmittel entfernt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/Toluol 4/1 (v/v) als Laufmittel gereinigt.

3-(Carbazol-9-yl)-3'-brombiphenyl **20**



Die Darstellung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift für die Ullmann-Kupplung.

Charakterisierung:

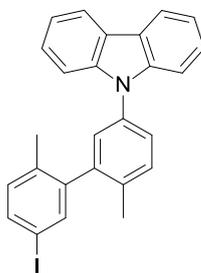
Ausbeute: 1,72 g (4,3 mmol, 47%, leicht gelber Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,17 (dt, 2H); 7,73-7,63 (m, 2H); 7,61-7,39 (m, 7H); 7,37-7,27 (m, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 142,3; 141,8; 140,9; 138,5; 130,9; 130,6; 130,4; 126,6; 126,3; 126,2; 125,9; 125,8; 123,6; 123,2; 120,5; 120,2; 109,8

MS: m/z (%) = 398 (100, M^+), 317 (17), 159 (33), 152 (14)

3-(Carbazol-9-yl)-6,6'-dimethyl-3'-iodbiphenyl 21



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift für die Ullmann-Kupplung.

Charakterisierung:

Ausbeute: 2,09 g (4,4 mmol, 48%, leicht gelber Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,14 (d, 2H); 7,62-7,54 (m, 2H); 7,48 (s, 2H); 7,42 (d, 4H); 7,31-7,15 (m, 3H); 7,04 (d, 1H); 2,18 (s, 3H); 2,12 (s, 3H)

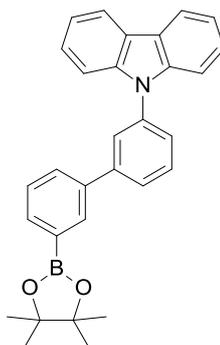
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 142,9; 141,7; 141,0; 137,8; 136,7; 135,6; 135,4; 135,3; 132,1; 131,6; 127,6; 126,3; 126,0; 123,4; 120,4; 120,0; 109,8; 90,6; 19,7

MS: m/z (%) = 473 (100, M^+), 180 (11), 165 (24), 91 (34)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Miyaura-Borylierung

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argonatmosphäre 3-(Carbazol-9-yl)-3'-halogenbiphenyl **20** bzw. **21** (3,8 mmol), 1,05 g Bis(pinacolato)diboron (4,1 mmol), 0,09 g 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-dichlorid (PdCl₂(dppf); 0,1 mmol) und 1,11 g wasserfreies Kaliumacetat (11,3 mmol) in 50 ml trockenem DMSO gelöst. Die hellbraune Reaktionslösung wird für 3 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit Diethylether extrahiert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Filtration der organischen Phase zum Entfernen des Katalysators wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt als leicht gelbe Kristalle in hoher Reinheit erhalten.

3-(Carbazol-9-yl)-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)biphenyl **22**



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift für die Miyaura-Borylierungsreaktion.

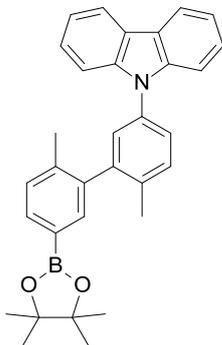
Charakterisierung:

Ausbeute: 1,47 g (3,3 mmol, 87%, leicht gelber Feststoff)

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8,16 (d, 2H); 8,08 (s, 1H); 7,90-7,80 (m, 2H); 7,74 (dt, 2H); 7,66 (t, 1H); 7,53 (dt, 1H); 7,51-7,37 (m, 5H); 7,32-7,26 (m, 2H); 1,35 (s, 12H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 143,3; 141,0; 139,6; 138,2; 134,3; 133,7; 130,3; 130,1; 128,5; 126,5; 126,1; 126,0; 125,9; 123,5; 120,4; 120,0; 110,0; 84,1; 25,1; 25,0

MS: m/z (%) = 445 (100, M⁺), 345 (26), 58 (10)

3-(Carbazol-9-yl)-6,6'-dimethyl-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)biphenyl 23

Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift für die Miyaura-Borylierungsreaktion.

Charakterisierung:

Ausbeute: 1,53 g (3,2 mmol, 85%, leicht gelber Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8,15 (d, 2H); 7,74 (d, 1H); 7,65 (s, 1H); 7,52-7,38 (m, 6H); 7,35-7,25 (m, 4H); 2,23 (s, 3H); 2,19 (s, 3H); 1,35 (s, 12H)

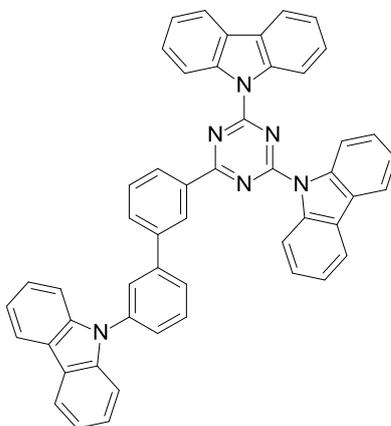
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 143,2; 141,1; 140,2; 139,3; 135,7; 135,6; 135,1; 134,1; 131,3; 129,6; 128,0; 126,0; 125,8; 123,4; 120,4; 119,8; 110,0; 83,9; 25,1; 25,0; 20,4; 19,8

MS: m/z (%) = 473 (100, M^+), 373 (26), 166 (15), 58 (14), 44 (23)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplungsreaktion

0,71 g 2,4-Bis(carbazol-9-yl)-6-chlor-1,3,5-triazin **17** (1,6 mmol) und 3-(Carbazol-9-yl)-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)biphenyl **22** bzw. **23** (1,9 mmol) werden in 65 ml Dioxan und 22 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0,57 g Kaliumphosphat (2,7 mmol) in 18 ml Wasser wird die Mischung durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Anschließend erfolgt die Zugabe von 45 mg des Katalysators Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$; 0,05 mmol) und 30 mg des Liganden Tricyclohexylphosphin (PCy_3 ; 0,11 mmol). Die Reaktionslösung wird wiederum mit drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und danach für 20 h bei 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in Essigsäureethylester aufgekocht und das Produkt als Feststoff heiß abfiltriert. Die abschließende Aufreinigung erfolgt mittels Zonensublimation.

3-(Carbazol-9-yl)-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (BPTRZ)



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion.

Charakterisierung:

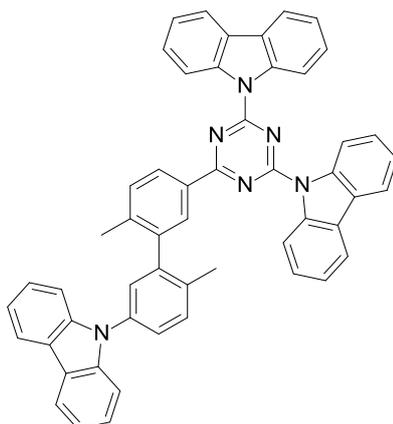
Ausbeute: 0,60 g (0,8 mmol, 52%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 9,11-9,00 (m, 5H); 8,73 (d, 1H); 8,20 (d, 2H); 8,12-8,03 (m, 4H); 7,98 (d, 2H); 7,90 (d, 1H); 7,82-7,71 (m, 2H); 7,66 (d, 1H); 7,52 (d, 2H); 7,43-7,27 (m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 172,6; 164,7; 142,3; 140,9; 140,6; 138,8; 136,8; 131,3; 130,6; 129,7; 128,4; 127,9; 127,0; 126,5; 126,1; 125,8; 123,4; 120,4; 120,0; 119,7; 117,5; 109,8

MS: m/z (%) = 728 (100, M^+), 364 (14), 344 (19), 166 (20)

3-(Carbazol-9-yl)-6,6'-dimethyl-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (MBPTRZ)



Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion.

Charakterisierung:

Ausbeute: 1,11 g (1,5 mmol, 92%, weißer Feststoff)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 9,03 (d, 4H); 8,62 (m, 2H); 8,16 (d, 2H); 8,09 (d, 4H); 7,62-7,28 (m, 18H); 2,37 (s, 3H); 2,35 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 172,8; 164,6; 142,4; 141,4; 141,1; 138,8; 135,4; 135,2; 133,8; 131,6; 130,9; 130,2; 128,3; 128,0; 126,9; 126,4; 126,3; 125,9; 123,3; 120,3; 119,8; 119,7; 117,4; 109,7; 20,4; 19,7

MS: m/z (%) = 756 (100, M^+), 378 (26), 193 (19), 166 (32)

10 Literaturverzeichnis

- [1] M. von Ardenne, *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, **2005**.
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042.
- [3] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, *14*, 229.
- [4] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- [5] <http://pioneer.jp/topec/jigyooled/index-e.html> (abgerufen am 30.06.2014).
- [6] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, *395*, 151.
- [7] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*, 5048.
- [8] <http://www.elektroniknet.de/optoelektronik/displays/artikel/96394/> (abgerufen am 30.06.2014).
- [9] <http://www.elektroniknet.de/optoelektronik/displays/artikel/100741/> (abgerufen am 30.06.2014).
- [10] <http://www.oled-info.com/lg-display-starts-6-flexible-oled-mass-production-products-expected-2014> (abgerufen am 30.06.2014).
- [11] <http://www.samsung.com/global/microsite/galaxys4/#> (abgerufen am 30.06.2014).
- [12] C. J. Humphreys, *MRS Bull.*, **2008**, *33*, 459.
- [13] *Amtsblatt der Europäischen Union. Verordnung (EG) Nr. 244/2009*, **2009**.
- [14] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nat. Photonics*, **2009**, *3*, 180.
- [15] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.*, **1962**, *1*, 82.
- [16] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *64*, 1687.
- [17] http://www.osram.de/osram_de/presse/pressemeldungen/_wirtschaftspresse/2011/oled-fertigung/index.jsp (abgerufen am 30.06.2014).
- [18] <http://smartlightliving.de/livingsculpture-uberzeugt-philips-oled-system-gewinnt-red-dot-award/> (abgerufen am 30.06.2014).
- [19] <http://www.organiclight.eu/oled-lamps-2/liternity-victory-oled-lamp/> (abgerufen am 30.06.2014).
- [20] http://www.osram.de/osram_de/news-und-wissen/oled-home/oled-designleuchten/designstudien/piroled/index.jsp (abgerufen am 30.06.2014).

- [21] <http://www.hardwarezone.com/2010/08/17/konica-minolta-to-mass-produce-flexible-oled-lights-in-2010/> (abgerufen am 30.06.2014).
- [22] <http://www.photonikforschung.de/fileadmin/MEDIENDATENBANK/WIRTSCHAFT/oled-osram-room.jpg> (abgerufen am 30.06.2014).
- [23] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2005**.
- [24] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [25] A. Jahreis, *Neue Materialien auf Basis arylsubstituierter 1,3,5-Triazine für blau phosphoreszierende organische Leuchtdioden*, Dissertation Universität Bayreuth, **2012**.
- [26] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1991**.
- [27] D. Hertel, H. Bässler, in: *Organic light-emitting devices. Synthesis, properties, and applications* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [28] A. Köhler, H. Bässler, *Mater. Sci. Eng., R*, **2009**, 66, 71.
- [29] S. Haneder, E. Da Como, J. Feldmann, J. M. Lupton, C. Lennartz, P. Erk, E. Fuchs, O. Molt, I. Münster, C. Schildknecht, G. Wagenblast, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3325.
- [30] M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 191.
- [31] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [32] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. unserer Zeit*, **2005**, 39, 336.
- [33] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.*, **1998**, 84, 848.
- [34] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 3308.
- [35] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 2448.
- [36] S. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, New York, **2006**.
- [37] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75, 1656.
- [38] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 85201.
- [39] Huiyong Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, *Superlattices Microstruct.*, **2010**, 48, 458.
- [40] F. Kurdesau, G. Khripunov, A. F. da Cunha, M. Kaelin, A. N. Tiwari, *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**, 352, 1466.

- [41] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 2699.
- [42] J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.*, **1998**, *84*, 6859.
- [43] F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 880.
- [44] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 572.
- [45] M. Kraus, S. Richler, A. Opitz, W. Brütting, S. Haas, T. Hasegawa, A. Hinderhofer, F. Schreiber, *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, 94503.
- [46] D. Sun, Q. Fu, Z. Ren, H. Li, D. Ma, S. Yan, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 220.
- [47] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2077.
- [48] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.*, **1977**, *48*, 4729.
- [49] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 152.
- [50] C. Schmitz, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 3012.
- [51] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1233.
- [52] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, **1981**, *107*, 9.
- [53] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, **1993**, *175*, 15.
- [54] B. Riedel, *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2011**.
- [55] J. Shinar, *Organic light-emitting devices*, Springer, New York, **2004**.
- [56] R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Status Solidi A*, **2004**, *201*, 1215.
- [57] S. R. Yost, E. Hontz, S. Yeganeh, T. van Voorhis, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 17369.
- [58] T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, *437*, 55.
- [59] M. E. Thompson, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, *4*, 369.
- [60] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
- [61] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **2000**, *403*, 750.
- [62] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3259.
- [63] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, 2030.
- [64] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger, *J. Mater. Res.*, **1996**, *11*, 3174.
- [65] <http://lichtlexikon.sektor4.ch/> (abgerufen am 30.06.2014).
- [66] D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler, *J. Appl. Phys.*, **2009**, *106*, 124510.

- [67] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *98*, 83302.
- [68] T. Bocksrocker, *Technologien für das Lichtmanagement in organischen Leuchtdioden*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2013**.
- [69] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo, *Nature*, **2009**, *459*, 234.
- [70] A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller, D. F. Foust, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 3470.
- [71] S.-H. Cho, J. R. Oh, H. K. Park, H. K. Kim, Y.-H. Lee, J.-G. Lee, Y. R. Do, *Opt. Express*, **2010**, *18*, 1099.
- [72] G.-L. Law, K.-L. Wong, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10492.
- [73] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polym. Int.*, **2006**, *55*, 572.
- [74] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 572.
- [75] G. Zhou, Q. Wang, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, D. Ma, L. Wang, *Chem. Commun.*, **2009**, 3574.
- [76] P. Strohriegl, J. Grazulevicius, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1439-1452.
- [77] Y. Shirota, *J. Mater. Chem. C*, **2000**, *10*, 1.
- [78] A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 549.
- [79] B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2235.
- [80] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6240.
- [81] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 19187.
- [82] D. Yokoyama, H. Sasabe, Y. Furukawa, C. Adachi, J. Kido, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 1375.
- [83] J. Frischeisen, D. Yokoyama, A. Endo, C. Adachi, W. Brütting, *Org. Electron.*, **2011**, *12*, 809.
- [84] M. Flämmich, J. Frischeisen, D. S. Setz, D. Michaelis, B. C. Krummacher, T. D. Schmidt, W. Brütting, N. Danz, *Org. Electron.*, **2011**, *12*, 1663.
- [85] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 677.
- [86] P. M. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert, H. Bässler, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 8276.
- [87] Z. Deng, S. T. Lee, D. P. Webb, Y. C. Chan, W. A. Gambling, *Synth. Met.*, **1999**, *107*, 107.
- [88] M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4707.
- [89] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*, 608.

- [90] J. Lee, J.-I. Lee, K.-I. Song, S. J. Lee, H. Y. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 133304.
- [91] L.-B. Lin, R. H. Young, M. G. Mason, S. A. Jenekhe, P. M. Borsenberger, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*, 864.
- [92] Y. Sun, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 263503.
- [93] J. Lee, N. Chopra, S.-H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, J. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 123306.
- [94] K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 7798.
- [95] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 926.
- [96] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9945.
- [97] Y. Zheng, S.-H. Eom, N. Chopra, J. Lee, F. So, J. Xue, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 223301.
- [98] Q. Wang, J. Ding, D. Ma, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 84.
- [99] Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 865.
- [100] S.-J. Su, Y. Takahashi, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1260.
- [101] G. G. Malliaras, Y. Shen, D. H. Dunlap, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 2582.
- [102] R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia, P. A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 3618.
- [103] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **2000**, *111–112*, 331.
- [104] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 10958.
- [105] S.-J. Su, T. Chiba, T. Takeda, J. Kido, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2125.
- [106] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*, 197.
- [107] Y. Q. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S.-T. Lee, L.-S. Hung, J. Shi, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1317.
- [108] V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Org. Electron.*, **2003**, *4*, 77.
- [109] K. A. Higginson, X.-M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1017.
- [110] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B.-K. Choi, P.-S. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 93512.

- [111] W.-Y. Hung, T.-H. Ke, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, T.-H. Hung, T.-C. Chao, K.-T. Wong, C.-I. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 64102.
- [112] R. A. Klenkler, H. Aziz, A. Tran, Z. D. Popovic, G. Xu, *Org. Electron.*, **2008**, *9*, 285.
- [113] M. E. Kondakova, T. D. Pawlik, R. H. Young, D. J. Giesen, D. Y. Kondakov, C. T. Brown, J. C. Deaton, J. R. Lenhard, K. P. Klubek, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 94501.
- [114] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2943.
- [115] D. B. Papkovsky, *Sens. Actuators, B*, **1995**, *29*, 213.
- [116] M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 10967.
- [117] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 4.
- [118] W. J. Finkenzeller, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *377*, 299.
- [119] J. P. Duan, P. P. Sun, C. H. Cheng, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 224.
- [120] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 2082.
- [121] C.-H. Yang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, C.-J. Hsu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, P.-T. Chou, C.-H. Chang, M.-H. Tsai, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2418.
- [122] H. Sasabe, J.-i. Takamatsu, T. Motoyama, S. Watanabe, G. Wagenblast, N. Langer, O. Molt, E. Fuchs, C. Lennartz, J. Kido, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 5003.
- [123] I. Avilov, P. Marsal, J.-L. Brédas, D. Beljonne, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1624.
- [124] A. van Dijken, K. Brunner, H. Börner, B. M. W. Langeveld, in: *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Hrsg.: H. Yersin), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [125] M. Yanagidate, K. Takayama, M. Takeuchi, J. Nishimura, H. Shizuka, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8881.
- [126] J. S. Brinen, J. G. Koren, W. G. Hodgson, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 3095.
- [127] J. E. Adams, W. W. Mantulin, J. R. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5477.
- [128] I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*, 86.
- [129] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 569.
- [130] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1171.
- [131] 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.
- [132] P. Schrögel, N. Langer, C. Schildknecht, G. Wagenblast, C. Lennartz, P. Strohriegel, *Org. Electron.*, **2011**, *12*, 2047.
- [133] P. Schrögel, *Novel Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes*, Dissertation Universität Bayreuth, **2011**.

- [134] M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-c. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, C.-I. Wu, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1216.
- [135] M.-F. Wu, S.-J. Yeh, C.-T. Chen, H. Murayama, T. Tsuboi, W.-S. Li, I. Chao, S.-W. Liu, J.-K. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 1887.
- [136] J. F. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **1968**, *115*, 1159.
- [137] J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, *122*, 876.
- [138] S.-J. Yeh, M.-F. Wu, C.-T. Chen, Y.-H. Song, Y. Chi, M.-H. Ho, S.-F. Hsu, C. H. Chen, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 285.
- [139] S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Phys. Rev. B*, **2007**, *75*, 125328.
- [140] H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown, C. Adachi, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1285.
- [141] K. S. Son, M. Yahiro, T. Imai, H. Yoshizaki, C. Adachi, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4439.
- [142] J. H. Kim, D. Y. Yoon, J. W. Kim, J.-J. Kim, *Synth. Met.*, **2007**, *157*, 743.
- [143] S.-J. Su, H. Sasabe, T. Takeda, J. Kido, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1691.
- [144] B. Pan, B. Wang, Y. Wang, P. Xu, L. Wang, J. Chen, D. Ma, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 2466.
- [145] S. O. Jeon, K. S. Yook, C. W. Joo, J. Y. Lee, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 1872.
- [146] S. Kwon, K.-R. Wee, A.-L. Kim, S. O. Kang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 295.
- [147] G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 3911.
- [148] J. Zhuang, W. Su, W. Li, Y. Zhou, Q. Shen, M. Zhou, *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 2210.
- [149] J. Zhuang, W. Li, W. Su, M. Zhou, Z. Cui, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 650.
- [150] W.-Y. Hung, G.-M. Tu, S.-W. Chen, Y. Chi, *J. Mater. Chem. C*, **2012**, *22*, 5410.
- [151] P. A. Vecchi, A. B. Padmaperuma, H. Qiao, L. S. Sapochak, P. E. Burrows, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4211.
- [152] D. Wagner, M. Rothmann, P. Strohhriegl, C. Lennartz, I. Münster, G. Wagenblast, C. Schildknecht, *Proc. SPIE*, **2012**, *8476*.
- [153] S. Conde, C. Corral, R. Madronero, *Synthesis*, **1974**, *1974*, 28.
- [154] K. Paulvannan, T. Chen, R. Hale, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 8071.
- [155] H. V. Patel, K. A. Vyas, S. P. Pandey, P. S. Fernandes, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 661.
- [156] P. J. Reider, R. S. E. Conn, P. Davis, V. J. Grenda, A. J. Zambito, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 3326.
- [157] R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, R. Allmann, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 3089.

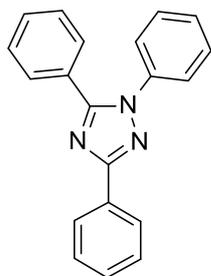
- [158] H. Bader, E. R. Ruckel, F. X. Markley, C. G. Santangelo, P. Schickedantz, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 702.
- [159] H. Xu, L.-L. Fan, *Chem. Pharm. Bull.*, **2008**, *56*, 1496.
- [160] L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 581.
- [161] I. M. Hunsberger, E. R. Shaw, J. Fugger, R. Ketcham, D. Lednicer, *J. Org. Chem.*, **1956**, *21*, 394.
- [162] M. A. Perez, C. A. Dorado, J. L. Soto, *Synthesis*, **1983**, *1983*, 483.
- [163] J. Z. Vlahakis, C. Lazar, I. E. Crandall, W. A. Szarek, *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, *18*, 6184.
- [164] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6954.
- [165] H.-J. Cristau, P. P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 5607.
- [166] T. Flessner, S. Doye, *J. prak. Chem.*, **1999**, *341*, 186.
- [167] S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 5558.
- [168] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de-Gruyter, Berlin, **1995**.
- [169] H. O. Wirth, O. Königstein, W. Kern, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1960**, *634*, 84.
- [170] J. Huang, J. Chan, Y. Chen, C. J. Borths, K. D. Baucom, R. D. Larsen, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3674.
- [171] J. M. Joo, P. Guo, D. Sames, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 738.
- [172] H. A. Chiong, O. Daugulis, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 1449.
- [173] E. Klingsberg, *J. Org. Chem.*, **1958**, *23*, 1086.
- [174] C. I. Chiriac, F. Tanasa, M. Nechifor, *Rev. Roum. Chim.*, **2010**, *55*, 175.
- [175] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10354.
- [176] J. P. Wolfe, J. Åhman, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6367.
- [177] M. Ghiaci, J. Asghari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, *74*, 1151.
- [178] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 551.
- [179] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6713.
- [180] K. Gräf, M. A. Rahim, S. Das, M. Thelakkat, *Dyes Pigm.*, **2013**, *99*, 1101.
- [181] Q. Wang, J. U. Wallace, T. Y.-H. Lee, J. J. Ou, Y.-T. Tsai, Y.-H. Huang, C.-C. Wu, L. J. Rothberg, S. H. Chen, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 2224.
- [182] D. Zhang, L. Duan, Y. Li, H. Li, Z. Bin, D. Zhang, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 3551.

- [183] M. M. Rothmann, E. Fuchs, C. Schildknecht, N. Langer, C. Lennartz, I. Münster, P. Strohrigel, *Org. Electron.*, **2011**, *12*, 1192.
- [184] C.-H. Chang, M.-C. Kuo, W.-C. Lin, Y.-T. Chen, K.-T. Wong, S.-H. Chou, E. Mondal, R. C. Kwong, S. Xia, T. Nakagawa, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C*, **2012**, *22*, 3832.
- [185] X.-K. Liu, C.-J. Zheng, J. Xiao, J. Ye, C.-L. Liu, S.-D. Wang, W.-M. Zhao, X.-H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14255.
- [186] P. Schrögel, A. Tomkeviciene, P. Strohrigel, S. T. Hoffmann, A. Köhler, C. Lennartz, *J. Mater. Chem. C*, **2011**, *21*, 2266.
- [187] D. Wagner, S. T. Hoffmann, U. Heinemeyer, I. Münster, A. Köhler, P. Strohrigel, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 3758.
- [188] P. Strohrigel, D. Wagner, P. Schrögel, S. T. Hoffmann, A. Köhler, U. Heinemeyer, I. Münster, *Proc. SPIE*, **2013**, 8829.
- [189] M. Rothmann, *Designing novel host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes*, Dissertation Universität Bayreuth, **2010**.
- [190] G. Cheng, M. Luo, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 2011, 2519.
- [191] A. S. Demir, Ö. Reis, M. Emrullahoglu, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 10130.
- [192] G. W. Kabalka, L. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 3067.
- [193] N. Wu, X. Li, X. Xu, Y. Wang, Y. Xu, X. Chen, *Lett. Org. Chem.*, **2010**, *7*, 11.
- [194] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7727.
- [195] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508.
- [196] J. Takagi, K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8001.
- [197] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
- [198] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1047.
- [199] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9722.
- [200] A. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 7506.
- [201] A. Köhler, A. L. T. Khan, J. S. Wilson, C. Dosche, M. K. Al-Suti, H. H. Shah, M. S. Khan, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 94905.
- [202] A. Köhler, J. S. Wilson, R. H. Friend, M. K. Al-Suti, M. S. Khan, A. Gerhard, H. Bässler, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 9457.
- [203] S. T. Hoffmann, P. Schrögel, M. Rothmann, R. Q. Albuquerque, P. Strohrigel, A. Köhler, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *115*, 414.
- [204] S. Gong, X. He, Y. Chen, Z. Jiang, C. Zhong, D. Ma, J. Qin, C. Yang, *J. Mater. Chem. C*, **2012**, *22*, 2894.
- [205] C. Murawski, K. Leo, M. C. Gather, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6801.
- [206] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, **2012**, *492*, 234.

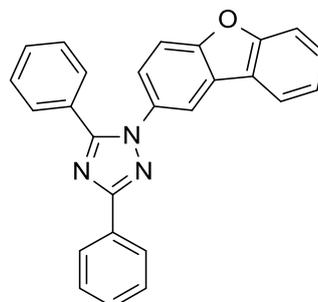
- [207] K. Nasu, T. Nakagawa, H. Nomura, C.-J. Lin, C.-H. Cheng, M.-R. Tseng, T. Yasuda, C. Adachi, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10385.
- [208] K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 110, 247401.
- [209] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1982**.
- [210] C. Adachi, Vortrag: *Materials Design for Highly Efficient Delayed Fluorescence*, <http://www.youtube.com/watch?v=UW9RUHSdfrE>, Georgia, 24.09.2013.
- [211] S. Huang, Q. Zhang, Y. Shiota, T. Nakagawa, K. Kuwabara, K. Yoshizawa, C. Adachi, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, 3872.
- [212] J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, C. Adachi, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 3319.
- [213] Jasco Application Note FP-0008, jasco.hu/?download_file_id=854&file=FP-0008_E.pdf (abgerufen am 02.07.2014).
- [214] O. L. Gijzeman, F. Kaufman, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1973**, 69, 708.
- [215] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, C. Adachi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9580.
- [216] T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Kondo, C. Adachi, *Mater. Horiz.*, **2014**, 1, 264.
- [217] C. Adachi, Persönliche Mitteilung: *Performance of TADF-OLEDs*, 18.02.2014.
- [218] H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, C. Adachi, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2127.
- [219] H.-F. Chen, S.-J. Yang, Z.-H. Tsai, W.-Y. Hung, T.-C. Wang, K.-T. Wong, *J. Mater. Chem. C*, **2009**, 19, 8112.
- [220] K. Togashi, S. Nomura, N. Yokoyama, T. Yasuda, C. Adachi, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 20689.
- [221] M. Cölle, C. Gärditz, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3160.
- [222] Y. Im, J. Y. Lee, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 1413.

11 Strukturverzeichnis

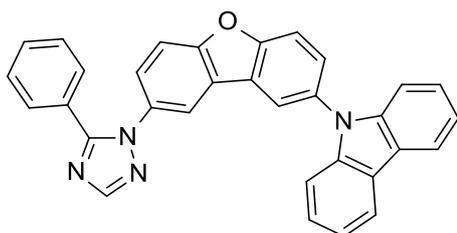
1,3,5- und 3,4,5-substituierte 1,2,4-Triazole (Kapitel 4)



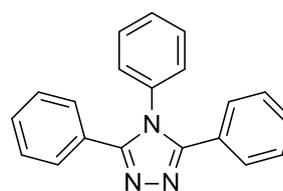
TTaz
 $C_{20}H_{15}N_3$
 297,13 g/mol



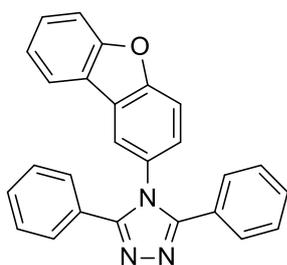
DBFTaz
 $C_{26}H_{17}N_3O$
 387,14 g/mol



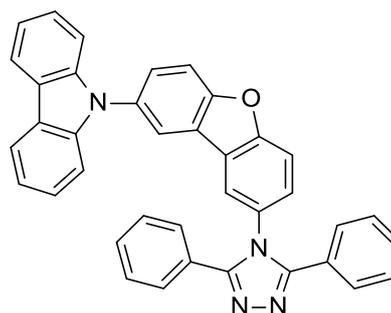
DBFTaz
 $C_{32}H_{20}N_4O$
 476,16 g/mol



4-TTaz
 $C_{20}H_{15}N_3$
 297,13 g/mol

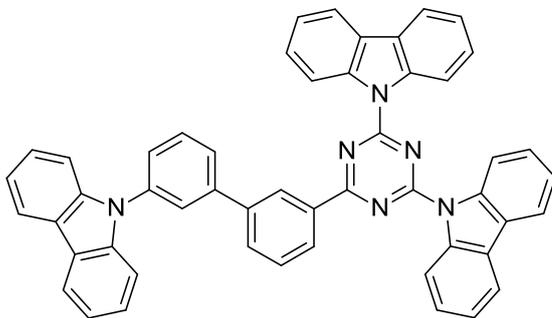


4-DBFTaz
 $C_{26}H_{17}N_3O$
 387,14 g/mol

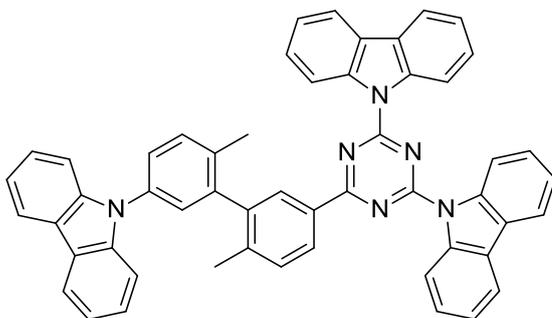


4-DBFTazC
 $C_{38}H_{24}N_4O$
 552,20 g/mol

1,3,5-Triazine (Kapitel 5 und 6)



BPTRZ
 $C_{51}H_{32}N_6$
728,27 g/mol



MBPTRZ
 $C_{53}H_{36}N_6$
756,30 g/mol

12 Abkürzungsverzeichnis

4-CzIPN	2,4,5,6-tetrakis(carbazol-9-yl)-1,3-dicyanobenzol
4-DBFTaz	4-(Dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol
4-DBFTazC	4-(8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol
4-TTaz	3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol
BPTRZ	3-(Carbazol-9-yl)-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl
CV	Cyclovoltammetrie
CT	Charge Transfer
d	Duplett (NMR)
DBFTaz	1-Dibenzofuran-2-yl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol
DBFTazC	1-[8-(Carbazol-9-yl)-dibenzofuran-2-yl]-5-phenyl-1,2,4-triazol
dd	Dupliziertes Duplett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
E _{1/2}	Halbstufenpotential (CV)
EA	Elektronenaffinität
EQE	Externe Quanteneffizienz
Fc	Ferrocen
Flrpic	bis(4,6-Difluorophenyl)pyridinato-N,C ^{2'})iridium(III) picolinat
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
IC	Innere Umwandlung (internal conversion)
IP	Ionisationspotential
Ir(ppy) ₃	<i>fac</i> -Tris(phenylpyridinato,N,C ^{2'})iridium(III)
ISC	Intersystem Crossing
ITO	Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)

m	Multiplett (NMR)
MBPTRZ	3-(Carbazol-9-yl)-6,6'-dimethyl-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
OLED	Organische Leuchtdiode (organic light-emitting diode)
PES	Photoelektronenspektroskopie
PHOLED	Phosphoreszierende organische Leuchtdiode
ppm	Parts per million (NMR)
RISC	Reversed Intersystem Crossing
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁	1. angeregter Singulettzustand
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
T ₁	1. angeregter Triplettzustand bzw. Triplettenergie
t _{1/2}	Lebensdauer, bei der die Intensität auf Hälfte reduziert ist
t ₉₀	Lebensdauer, bei der die Intensität auf 90% zurückgegangen ist
TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence)
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrieanalyse (Thermogravimetric Analysis)
T _c	Kristallisationstemperatur
T _{onset}	Temperatur, bei der 1% Masseverlust in der TGA auftritt
T _m	Schmelztemperatur
TTaz	1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol
rpm	Umdrehungen/Minute (revolutions per minute)
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbarer Spektralbereich
VR	Schwingungsrelaxation (vibrational relaxation)
ΔE _{ST}	Singulett-Triplett-Splitting
ΔE(S ₀ -S ₁)	Optische Bandlücke (Singulett)
ΔE(T ₁ -S ₀)	Triplettbandlücke

13 Publikationsliste

D. Wagner, M. Rothmann, P. Strohriegl, C. Lennartz, I. Münster, G. Wagenblast, C. Schildknecht, „Host materials for blue phosphorescent OLEDs“, *Proc. SPIE*, **2012**, 8476, 847601O, 1-9

D. Wagner, S.T. Hoffmann, U. Heinemeyer, I. Münster, A. Köhler, P. Strohriegl, „Triazine Based Bipolar Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs“, *Chem. Mater.*, **2013**, 25(18), 3758-3765

P. Strohriegl, D. Wagner, P. Schrögel, S.T. Hoffmann, A. Köhler, U. Heinemeyer, I. Münster, „Novel host materials for blue phosphorescent OLEDs“, *Proc. SPIE*, **2013**, 8829, 882906, 1-12

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2010 bis Juli 2014 unter der Leitung von Prof. Dr. Peter Strohriegl am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I an der Universität Bayreuth angefertigt. Ihm möchte ich besonders danken für die interessante uns anwendungsbezogene Aufgabenstellung sowie seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt danke ich für die Bereitstellung eines sehr gut ausgestatteten Labor- und Messplatzes an seinem Lehrstuhl.

Für die finanzielle Unterstützung geht mein Dank an das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Projektes „TOPAS 2012“, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Zuge des Graduiertenkollegs 1640.

Sebastian T. Hoffmann, Sergej Bagnich und Prof. Dr. Anna Köhler vom Lehrstuhl Experimentalphysik II danke ich für die spektroskopischen Untersuchungen an meinen Verbindungen.

Für die DFT-Berechnungen bedanke ich mich bei Dr. Christian Lennartz von der BASF und bei Sebastian T. Hoffmann aus der Experimentalphysik II der Universität Bayreuth.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Kooperationspartnern außerhalb der Universität Bayreuth, insbesondere Dr. Thomas Schäfer, Dr. Christian Lennartz, Dr. Soichi Watanabe, Dr. Gerhard Wagenblast, Dr. Christian Schlidknecht, Dr. Nicolle Langer, Dr. Evelyn Fuchs, Dr. Ingo Münster und Dr. Thomas Geßner von der BASF für die Zusammenarbeit, ihre Hilfe bei wichtigen Fragen und für verschiedene Messungen. Makota Yoshizaki und Prof. Dr. Chihaya Adachi von der Kyushu Universität danke ich für die Messungen an den TADF-Systemen. Dr. Dennis Weber von der Evonik sei für die Bereitstellung des Photoelektronenspektrometers gedankt.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls MCI danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft. Großen Dank gilt Dr. Klaus Kreger und Katharina Neumann für die zahlreichen GPC-Messungen, Doris Hanft für die HPLC-Messungen sowie Andreas Küst und Alexander Kern für ihre Hilfe bei Computerfragen. Für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten bedanke ich mich bei Petra Weiss und Christina Wunderlich.

Bei Irene Bauer möchte ich mich ganz herzlich für ihre großartige Unterstützung bei der Synthese und bei vielen kleinen Dingen bedanken. Danke auch an Philipp Knauer, Christina Saller, Andreas Schedl, Martin Mayer, Johannes Steinbauer und Julia Wollmann, die während ihrer Praktika auf diesem Gebiet mitgearbeitet haben.

Meinen Laborkollegen aus 595, Dr. Pamela Schrögel, Dr. Andrea Jahreis, Dr. Andreas Ringk, Philipp Knauer und Christina Saller danke ich sehr herzlich für die gute Stimmung im Labor, ihre große Diskussionsbereitschaft und ihre Hilfe im Büro und Laboralltag.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und meinen Geschwistern für ihre uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen und für den persönlichen Rückhalt während der gesamten Zeit.

Danke!

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht versucht habe, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, Juli 2014

Daniel Wagner