

Potentielle Lochleiter auf Alkinbasis für organische  
Lumineszenzdioden



**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Marc Herm

geboren am 03. 02. 1972 in Burg

Gutachter:

1. Prof. Dr. E. Fanghänel
2. Prof. Dr. H. Hennig
3. Dr. habil. A. M. Richter

Halle (Saale), 30.04.2003

**urn:nbn:de:gbv:3-000005226**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000005226>]

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Aufbau und Prozesse in OLEDs (Organic Light Emitting Diodes)	2
2.2	Allgemeine Eigenschaften der funktionellen organischen Schichten in OLEDs	11
3	Ziele der Arbeit	13
4	Synthese und Charakterisierung der Vorprodukte (Ethinyl linker) und Lochleitermaterialien	15
4.1	Synthese und Eigenschaften der Vorstufen	15
4.1.1	Synthese und Charakterisierung von Brom- und Iod-substituierten Triarylaminen und 9-Phenylcarbazolen	15
4.1.2	Synthese und Charakterisierung von (4-Ethinylphenyl)diarylaminen und des 9-(4-Trimethylsilylethinylphenyl)carbazols	21
4.1.3	Protodesilylierung von TMS-geschützten Verbindungen	24
4.1.4	Synthese von [4-(4-Ethinylphenylethinyl)phenyl]diarylaminen	27
4.2	Synthese und Eigenschaften der Lochleiter	29
4.2.1	Synthese von linearen und gewinkelten ethinylverbrückten Triarylaminen	29
4.2.2	Synthese von dendrimeren Lochleitern auf Basis von Aromaten	35
4.2.3	Synthese von dendrimeren Lochleitern auf Basis von Triarylaminen und 9-Phenylcarbazol	38
4.2.4	Synthese von dendrimeren Lochleitern durch Trimerisierungen und Cycloadditionen	41
4.3	Synthese und Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Acetylenen	60
5	Charakterisierung der Lochleitermaterialien - Struktur-Eigenschaftsbeziehungen -	75
5.1	Absorptions- und Emissionscharakterisierung	75
5.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	93
5.3	Untersuchung ausgewählter ethinhaltiger Lochleiter in Modell-Displays	112
6	Zusammenfassung	119
7	Experimenteller Teil	124
7.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	124

7.2	Spezielle Messungen und Bestimmungen sowie präparative Trennungen	125
7.2.1	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten	125
7.2.2	Cyclovoltammetrische Messungen	126
7.2.3	Säulenchromatographische Reinigungen (SC) und Flash-Chromatographie (FC)	126
7.3	Beschreibung der Versuche	127
8	Anhang	178
9	Literaturverzeichnis	191

## 1 Einleitung und Problemstellung

Im Vergleich zu anorganischen Halbleitern führten Bauelemente aus organischen Materialien - technologisch betrachtet - lange Zeit ein Schattendasein. Ihre kommerzielle Anwendung blieb auf wenige Märkte beschränkt, z. B. auf Photoleitungsmaterialien in Kopiergeräten<sup>1</sup>. Seit etwa zwanzig Jahren hat sich die Situation jedoch drastisch geändert. Die immer größer werdende Datenflut unserer heutigen Zeit verlangt neben der schnellen und adäquaten Visualisierung nach immer kleineren, platzsparenderen, leichteren und kostengünstigeren Anzeigemodulen und Displays (Abb. 1). Vorherrschend auf dem Gebiet der Flachbildschirme (FPDs) für Notebooks, Mobiltelefone und Digitalkameras sind derzeit LCDs (*liquid crystal displays*). Dabei weisen diese einige prägnante Nachteile auf, wie die Winkelabhängigkeit von Kontrast und Farben, die Limitierung auf eine Standardauflösung, langsame Ansprechzeiten bei Bild- und Kontrastwechseln und durch zahlreiche Filter und Polarisatoren bedingte geringe Effizienz. Vor allem aber der hohe Energieverbrauch macht LCD-Displays für den Einsatz in zukünftigen Anwendungen, wie z.B. der nächsten Handygeneration auf UMTS-Basis (*Universal Mobile Telecommunication Standard*), ungeeignet. Die Nachfrage nach kleinen, hochauflösenden, farbigen und stromsparenden Bildschirmen wird also steigen<sup>2</sup>. Organische Leuchtdioden (*organic light emitting diodes*, OLEDs) sind eine Alternative zu LCDs, da sie selber aus lichtemittierenden Pixeln bestehen und darum keine Hintergrundbeleuchtung benötigen. Entdeckt wurde das Phänomen der Elektrolumineszenz (EL), welche die Grundlage für OLEDs ist, 1907 von HENRY J. ROUND<sup>3</sup> an einem Siliziumcarbid (SiC)-Detektor. Die EL in organischen Materialien wurde erstmals 1963<sup>4</sup> von POPE et.al. bei Untersuchungen an Anthracen-Einkristallen beobachtet. VITYUK und MIKLO<sup>5</sup> zeigten, dass auch dünne Anthracenfilme zur Elektrolumineszenz genutzt werden konnten. Alle Untersuchungen an organischen Materialien versprachen aber zunächst keinen nennenswerten technischen Erfolg, da sich die Intensität der beobachteten Lumineszenz als gering und die Ansteuerungsspannung als sehr hoch erwies. Erst die Arbeiten von TANG und VANSLYKE von der Firma Kodak<sup>6</sup> führten zu einem technologisch ausgereiften Verfahren. Sie verwendeten Aufdampfschichten von geeigneten niedermolekularen Substanzen (*small molecules*). Drei Jahre später konnten BURROUGHS und Mitarbeiter<sup>7</sup> die ersten Bauteile mit dem Poly-(p-phenylenvinyl) (*PPV*) realisieren. Damit standen erstmals  $\pi$ -konjugierte Polymere als Konstruktionsgrundlage für OLEDs zur Verfügung. Die rasante Entwicklung in den letzten Jahren führte mittlerweile zur Einführung marktreifer Verbraucher-Produkte von

verschiedenen Firmen<sup>8</sup>. PIONEER bietet nach einem einfachen Navigations-Monitor für Fahrzeuge inzwischen die zweite Generation von OLED-Displays an: eine mehrfarbige Anzeige für Autoradios.

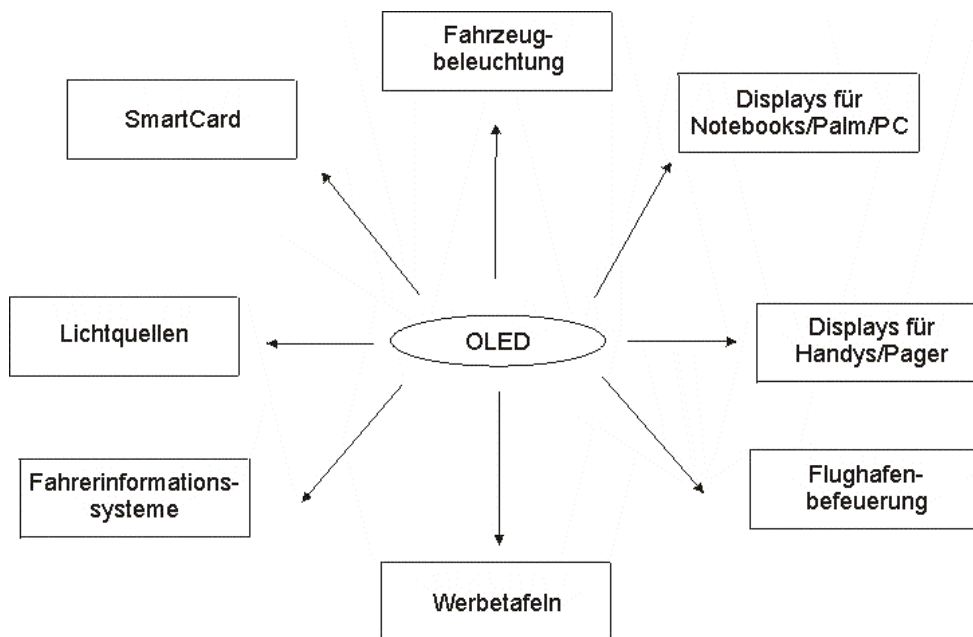


Abb. 1: Anwendungen von OLED-Systemen

## 2 Grundlagen

### 2.1 Aufbau und Prozesse in OLEDs (Organic Light Emitting Diodes)

Wie in Abb. 2 gezeigt, besitzen OLEDs im Prinzip einen Sandwich-Aufbau. Sie bestehen aus zwei Elektroden zwischen denen sich im einfachsten Fall ein einziger organischer Film befindet.

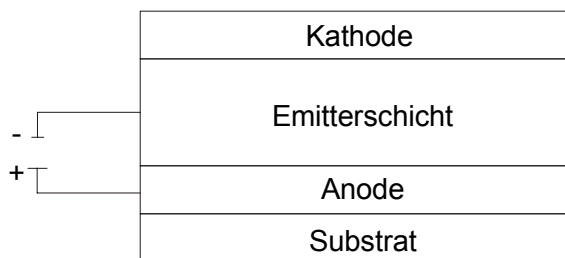


Abb. 2: Aufbau einer Einschicht-OLED

Aus verschiedenen Gründen, die im Folgenden noch genauer diskutiert werden, ist es allerdings sinnvoller, zu Mehrschichtanordnungen überzugehen. Als Anode haben sich kommerziell erhältliche Indium-Zinnoxid (*ITO*) beschichtete Glas- oder Polymersubstrate

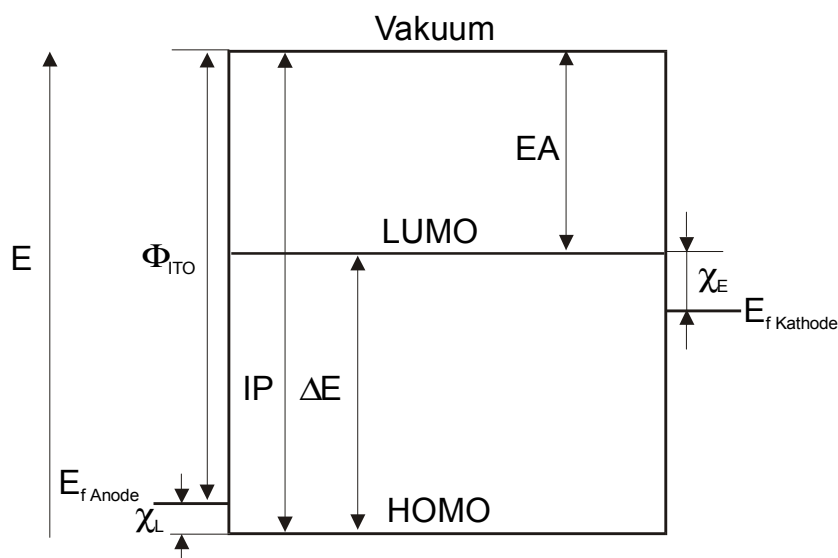
bewährt. Durch die im sichtbaren Spektralbereich transparente ITO-Elektrode kann das erzeugte Licht abgestrahlt werden. Als Kathoden fungieren Materialien mit geringer Austrittsarbeit (Ionisierungsenergie), also unedle Metalle wie Aluminium, Calcium oder Magnesium.

Bevor eine OLED Licht emittieren kann, müssen drei notwendige Prozesse ablaufen.

1. Injektion von positiven und negativen Ladungsträgern in das organische Material
2. Ladungstransport zur Rekombinationszone
3. Rekombination der Ladungsträger zu Singulett-Exzitonen unter Lichtemission

#### Ladungsträgerinjektion

Legt man in Durchlassrichtung (+ITO || M-) eine ausreichend hohe Spannung an, werden an der Kathode Elektronen in das LUMO (*lowest occupied molecular orbital*) der organischen Materialien injiziert, wobei sich Radikalanionen bilden. An der Anode werden Löcher (positive Ladungsträger) in das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) injiziert, wobei sich Radikalkationen bilden. Wie man in Abb. 3 erkennen kann, bestehen zwischen diesen Energieniveaus und den Austrittsarbeiten an den Elektroden Energiebarrieren, die bei der Injektion überwunden werden müssen. Aus diesem Schema wird auch ersichtlich, dass es nur zur Elektron- und Lochinjektion kommen kann, wenn die Energiedifferenz zwischen Fermi-Niveau des Kathodenmaterials und dem LUMO der emittierenden Substanz nicht zu groß ist. Das Gleiche gilt natürlich auch für die Energiedifferenz zwischen Fermi-Energie der Anode und HOMO des aktiven Materials. Es ist daher verständlich, dass man für die Löcherinjektion Materialien mit hoher Austrittsarbeit (ITO:  $4.7 \text{ eV}^9$ ) und für die Elektroneninjektion entsprechende Materialien mit geringer Austrittsarbeit verwendet.



$E_f$ : Fermi-Energie

$\Phi$ : Austrittsarbeit

$I_E$ : Ionisierungsenergie

$\chi_L$ : Energiebarriere der Löcher

$E_A$ : Elektronenaffinität

$\chi_E$ : Energiebarriere der Elektronen

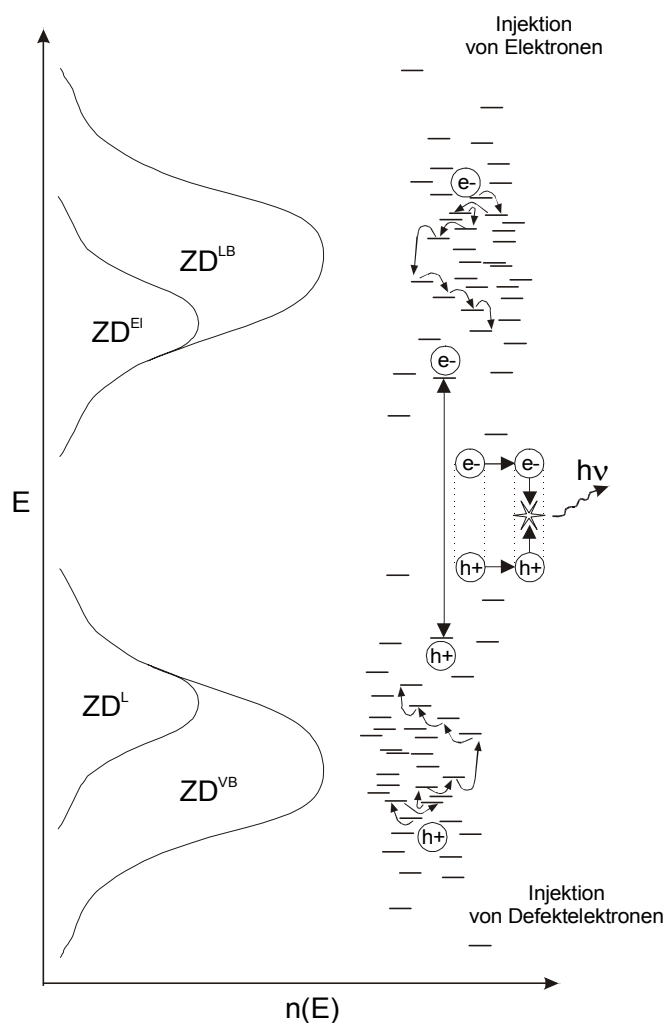
$\Delta E$ : HOMO-LUMO-Abstand (Bandlücke)

Abb. 3: Energiediagramm einer Einschicht-OLED

### Ladungstransport

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, deren Struktur von starken interatomaren Kräften charakterisiert ist, treten in organischen Festkörpern nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. van-der-Waals-Kräfte, zwischen den Molekülen auf. Bedingt durch die große Überlappung von Atomorbitalen in anorganischen Kristallgittern und der daraus resultierenden Ausbildung von Bandstrukturen, kann der Transport von Ladungsträgern leicht stattfinden. In organischen Halbleitern stellt sich die Situation wegen der geringeren Orbitalüberlappung der Einzelmoleküle anders dar. Die Bildung von Bandstrukturen ist in diesen ungeordneten Systemen stark eingeschränkt oder sogar unterbunden. Die Anwendbarkeit des klassischen Bändermodells zur Beschreibung des Transports von Ladungsträgern ist daher fraglich. Innerhalb von gewissen Nahordnungen können sich Bänder ausbilden (vgl. Abb. 5), die gebildeten Bänder sind aber wesentlich schmaler und besitzen verhältnismäßig große Bandlücken. Der Ladungstransport wird stattdessen von lokalisierten Zuständen (Fallen) zwischen dem Leitungs(LB)- und Valenzband(VB) dominiert, die energetisch und positionell ungeordnet sind und deren Abstand in der Größenordnung der molekularen Bausteine liegt. Die Unordnung dieser Zustände kann mit einer gaussförmigen Verteilung beschrieben werden<sup>10</sup>. Der Ladungstransport zwischen diesen lokalisierten Zuständen kann durch sogenannte

Hüpf(*hopping*)- und Tunnel(*tunneling*)prozesse erfolgen. In die Halbleiterschicht injizierte Elektronen und Defektelektronen (Löcher) relaxieren von einem lokalisierten Zustand zum anderen, bis sie keine energetisch günstigeren Zustände in unmittelbarer Nachbarschaft finden. Die sich einstellenden besetzten Zustände können wiederum mit Gaussverteilungen (kleinere Kurven in Abb. 4) beschrieben werden, die im klassischen Bändermodell den Bandkanten entsprechen. Aufgrund der statistischen Verteilung der besetzten Zustände sind die Bandkanten in organischen amorphen Halbleitern nicht scharf abgegrenzt, sondern verbreitert. Nach der Rekombination von Löchern und Elektronen können die gebildeten angeregten Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) unter Lichtemission zerfallen.



$ZD^{VB}$ : gesamte Dichte der Zustände im Valenzband  
 $ZD^{LB}$ : gesamte Dichte der Zustände im Leitungsband  
 $ZD^L$ : Zustandsdichte der Defektelektronen an der Bandkante  
 $ZD^E$ : Zustandsdichte der Elektronen an der Bandkante  
 $n(E)$ : energetische und positionelle Zustandsdichte  
 $E$ : Energie

Abb. 4: Ladungstransport in OLEDs

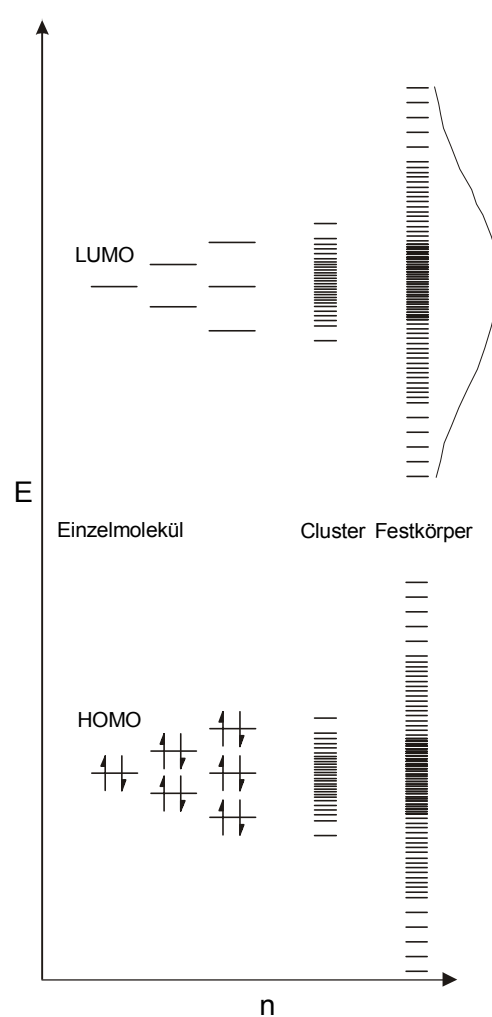


Abb. 5: Bandbildung in organischen Festkörpern



## Rekombination und Ladungsträgerbeweglichkeiten

Die Rekombination von Löchern und Elektronen kann als bimolekulare Reaktion beider Ladungsarten beschrieben werden<sup>11</sup>. Durch Rekombination eines Radikalanions mit einem Radikalkation entsteht ein ungeladenes biradikalisches Exziton,



Das angeregte Molekül kann unter Aussendung eines Lichtquants zerfallen, dessen Energie die Wellenlänge des emittierten Lichts bestimmt.



Eine Emission von Licht ist dabei theoretisch nur aus Singulettzuständen möglich, da die Emission aus Triplettzuständen spinverboten ist<sup>12</sup>. Vorausgesetzt, dass der Elektron-Loch-Einfang spinunabhängig ist, ergibt sich aus der Spin-Statistik bei dreifacher Entartung des Triplettzustandes ( $T_1$ ,  $T_{-1}$ ,  $T_0$ ) für die Bildungswahrscheinlichkeit eines Singulett-Exzitons ein Wert von maximal 0,25. Anders ausgedrückt, kann die interne Quantenausbeute, die das Verhältnis von emittierten Photonen zur Gesamtanzahl an verbrauchten Elektronen angibt, nur maximal 25 % betragen<sup>13</sup>.

$$\eta_{\text{int}} = \frac{Z_{\text{Ex}}}{Z_{\text{El}}} * \Phi_{\text{Ex}} * \eta_{\text{ST}} \quad \text{Gl. 3}$$

$$\eta_{\text{St}} < \frac{1}{(3+1)} * 100\% \quad \text{Gl. 4}$$

Dabei ist  $Z_{\text{Ex}}$  die Anzahl der gebildeten Exzitonen,  $Z_{\text{El}}$  die Anzahl der verbrauchten Elektronen,  $\Phi_{\text{Ex}}$  die Effizienz des Exzitonenzufalls und  $\eta_{\text{St}}$  der Singulett-Exzitonen Anteil. Wünschenswert wäre es, Prozesse zu finden, bei denen generierte Singulett- und Triplett-Exzitonen für die Lichterzeugung genutzt würden. Es ist bekannt, dass Phosphoreszenzfarbstoffe Licht ( $h\nu_p$ ) aus Triplett ( $^3A^*$ )- und Singulettexzitonen ( $^1A^*$ ) erzeugen können<sup>14</sup> (vgl. Abb. 6). Durch Dotieren der Rekombinationsschicht (Host, D) mit phosphoreszierenden Gastmolekülen (Guest, A) - insbesondere Platin (z. B. PtOEP) und Iridium (z. B. Ir(ppy)<sub>3</sub>) enthaltenden Porphyrin- und 2-Phenylpyridin-Komplexen (siehe Abb. 7) - ist es gelungen, hocheffiziente Elektrophosphoreszenz in Modell-Displays zu erzeugen, deren Quantenausbeuten ein Mehrfaches von konventionellen OLEDs<sup>15</sup> beträgt. Die Energielevel des Phosphoreszenzemitters  $^3A^*$  und  $^1A^*$  müssen dabei so tief liegen, dass im Host generierte Triplett ( $^3D^*$ )- und Singulettexzitonen ( $^1D^*$ ) wirksam akkumuliert werden können (vgl. Abb. 7). Im Unterschied zu Singulettexzitonen, die über weite intermolekulare

Distanzen ( $\sim 40-100 \text{ \AA}$ ) auf den phosphoreszierenden Gast übertragen werden (vermutlich FÖRSTER-Prozesse),<sup>16</sup> können Triplettexzitonon nur durch Diffusion zwischen zwei benachbarten Molekülen ( $\sim 10-15 \text{ \AA}$ ) transportiert werden (DEXTER-Prozesse)<sup>17</sup>. Ein effizienter Energietransfer der Triplettexzitonon erfordert damit eine signifikante Überlappung der Exzitononwellenfunktion von Host und Guest<sup>18,19</sup>.

Die genannten Schwermetall-Komplexe können nun auf zwei Wegen Licht emittieren. Der erste Weg ist trivial und umfasst die Umwandlung von Singulett-Exzitonon in Fluoreszenzlicht ( $h\nu_F$ ) ausgehend von  ${}^1A^*$  ( $F_p$  in Abb. 6). Auf dem zweiten Weg können die Triplett-Exzitonon ( ${}^3A^*$ ) wegen des gelockerten Spinverbotes (Schweratomeffekt der Metallionen) effektiv in Phosphoreszenzlicht ( $h\nu_p$ ) überführt werden. In einem Sonderfall - bei energiereichen Triplettzuständen - können auch  ${}^1A^*$ -Zustände aktiviert werden (verzögerte Fluoreszenz,  $F_v$  in Abb. 6).

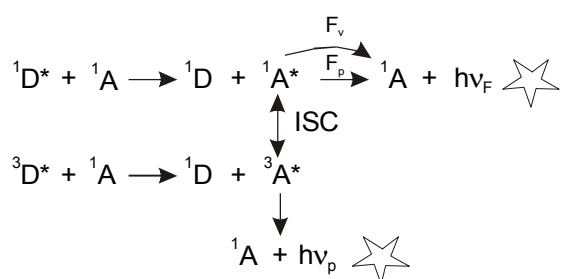


Abb. 6: Erzeugung von Phosphoreszenzlicht

Die relativ kurzen Phosphoreszenzlebensdauern ( $<100 \text{ \mu s}$ ) der erwähnten Ir(III)- und Pt(II)-Komplexe im Vergleich mit klassischen Phosphoren (bis zu Minuten) verringern die Wahrscheinlichkeit von nichtstrahlenden Desaktivierungskanälen. Die sehr starke Spin-Bahn-Kopplung der Schwermetallatome begünstigt sowohl den ISC(Intersystem Crossing)-Prozess ( ${}^1A^* \rightarrow {}^3A^*$ ) als auch die für die Phosphoreszenz verantwortliche Interkombination vom Triplett zum Grundzustand ( ${}^3A^* \rightarrow {}^1A$ ). Sofern der Energieabstand zwischen  ${}^1A^*$ - und  ${}^3A^*$ -Niveau sehr klein ist, kann durch thermische Aktivierung der  ${}^1A^*$ -Zustand erneut bevölkert werden. Gegenüber der prompten Fluoreszenz ( $h\nu_F$ ), wird die Relaxation in den Grundzustand dann als verzögerte Emission (E-Typ-Fluoreszenz<sup>20</sup>,  $h\nu_F$ ) auftreten. Die verzögerte Fluoreszenz ist nur im Zeitbereich von der prompten Fluoreszenz zu unterscheiden. Die Wahrscheinlichkeit zur prompten Fluoreszenz wird als sehr gering eingestuft, da sie in Konkurrenz mit dem sehr effizient ablaufenden ISC-Prozess steht.

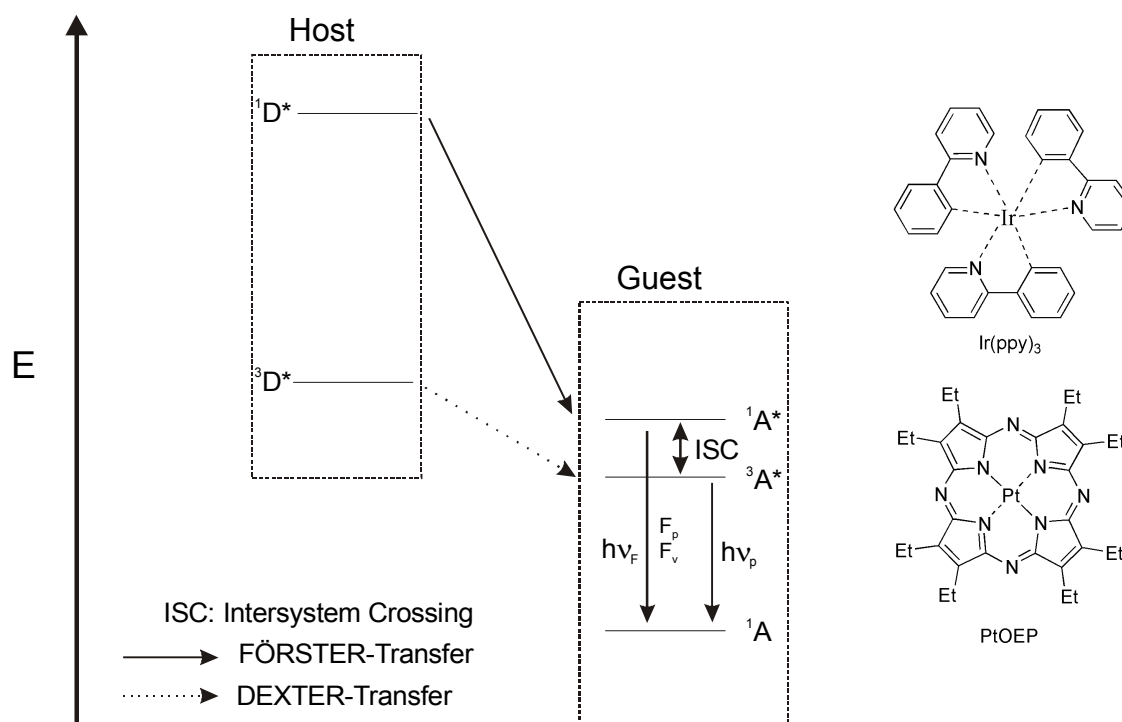


Abb. 7: Energietransfer in Elektrophosphoreszenzdioden und Beispiele für hocheffizient Phosphoreszenzmitter

FORREST und Mitarbeiter<sup>21</sup> zeigten, dass im phosphoreszierenden Gast erzeugte Triplettexzitonen ( $^3A^*$ ) und im Host erzeugte Singulettexzitonen ( $^1D^*$ ) vermutlich über FÖRSTER-Prozesse auf energetisch tiefer liegende Singulett-Zustände von zusätzlich in die Rekombinationsschicht eingebrachten Fluoreszenzfarbstoffen wie zum Beispiel DCM2 (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(juloidin-4yl-vinyl)-4*H*-pyran) übertragen werden können. Die Emission erfolgt in diesen Anordnungen als Fluoreszenz der DCM2-Moleküle.

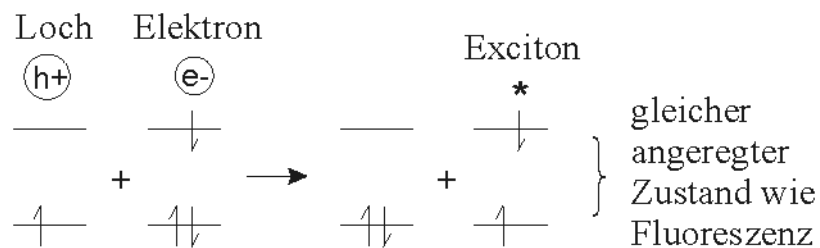
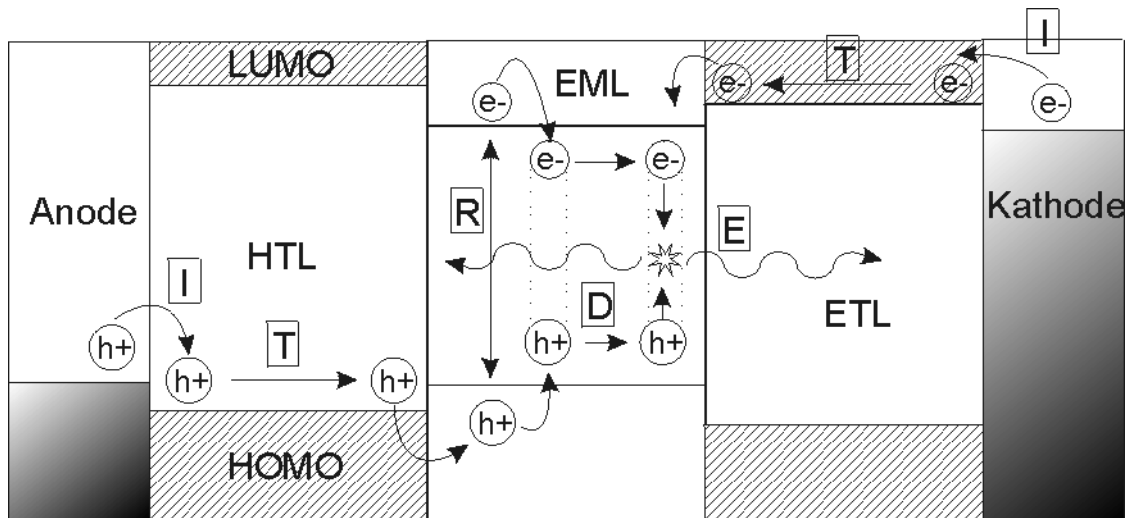
Die aufgeführten Arbeiten beweisen, dass es mit Hilfe von hocheffizienten Phosphoreszenzfarbstoffen möglich ist, Triplett- und Singulettexzitonen für die Erzeugung von Licht zu nutzen.

Neben dem erwünschten radiativen Zerfall stehen den Exzitonen noch andere Zerfallswege offen<sup>22</sup>. Die Elektronen-Loch-Paare können feldinduziert wieder zerfallen. In realen amorphen Systemen existieren auch eine Vielzahl von Störstellen und Defekte, die zusammenfassend als Traps bezeichnet werden. Auch chemische Verunreinigungen oder Fremdmoleküle können Fallenzustände hervorrufen. Generell unterscheidet man flache und tiefe Fallen. Die Energieniveaus von flachen Fallen befinden sich oberhalb, die Energiezustände der tiefen Fallen dagegen unterhalb des Fermi-niveaus. Bei geringer Konzentration und moderater Traptiefe fügen sich diese Zustände in niederenergetische Bandausläufer ein. Der Einfluss auf die Transporteigenschaften sollte deswegen relativ gering sein. Tiefe (nichtstrahlende) Fallen können hingegen zum Einfang von Ladungsträgern führen

und verringern damit die Quantenausbeute der Leuchtdiode. Die Exzitonenlöschung kann aber durch Dotieren mit Materialien, die selbst als strahlende Exzitonenfallen fungieren, stark verringert werden<sup>23</sup>. Auslöschungen von Exzitonen können zudem auch durch internal conversion und nachfolgende strahlungslose Schwingungsrelaxation auftreten<sup>24</sup>.

### Mobilität der Ladungsträger und die Folgen

Die erfolgreiche Rekombination von Ladungsträgern ist stark von der Konzentration der beteiligten Ladungsträger abhängig. Voraussetzung für eine effiziente Elektrolumineszenz sind ausbalancierte Loch- und Elektronenstromdichten. Die Mobilität von Löchern  $\mu_L$  liegt aber in den meisten organischen Materialien mit ungefähr  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  etwa zwei Größenordnungen über der Elektronenbeweglichkeit  $\mu_E$ <sup>25</sup>. Weiterhin ist die Injektionsbarriere für Löcher aufgrund der verwendeten Materialien meistens deutlich geringer. Die Majoritätsladungsträger können so das aktive Material durchwandern, ohne Exzitonen zu bilden, da sie auf keinen geeigneten Rekombinationspartner treffen. Sie entladen sich strahlungslos an der Gegenelektrode. In der Praxis ist man durch die Einbettung der Emitterschicht in Loch- und Elektronentransportschichten zu mehrschichtigen OLED-Anordnungen<sup>6,26</sup> übergegangen. Durch diesen Aufbau lassen sich viele Nachteile von klassischen Einschichtdioden lösen. Die Rekombinationszone wird von der Metallkathode in das Innere der Diode verlagert. Das Problem der Löschung von angeregten Zuständen (quenching) am Metallkontakt kann somit stark vermindert werden. Weiterhin kann so für die Löcher eine Energiebarriere direkt an der Grenze zur Emitterschicht erzeugt werden. Löcher können sich an der Grenzschicht sammeln und auf die langsameren Elektronen „warten“. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit die Elektrolumineszenz-Quantenausbeute wird dadurch wesentlich erhöht<sup>27</sup>. Die Anhäufung der positiven Ladungsträger im Diodeninneren bewirkt auch eine Erhöhung des elektrischen Feldes vor der Kathode. Die Elektroneninjektion wird dadurch erleichtert und die Betriebsspannung der Leuchtdiode verringert. Mehrschichtige Anordnungen in OLEDs bieten die Möglichkeit, Loch- und Elektronentransportschichten separat zu optimieren und damit die Eigenschaften der OLEDs weiter zu verbessern. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Verwendung von weiteren Zwischenschichten, die den Ladungsträgern kleinere Energieschritte ermöglichen und sich damit die Energiebarriere von der Injektionsstelle bis zur Rekombinationszone weiter verringert. In Abb. 8 sind zusammenfassend alle wichtigen Prozesse in einer Heterostruktur-OLED dargestellt.



↓  
Emission

HTL	Lochtransport-Schicht	I:	Injektion von Ladungsträgern
ETL	Elektronentransport-Schicht	T:	Ladungstransport
EML	Emissions-Schicht	R:	Rekombination der Ladungen Bildung von angeregten Elektron-Loch- Paaren (Exzitonen)
		D:	Diffusion der Exzitonen
		E:	strahlender Zerfall der Exzitonen

Abb. 8: Prozesse in Heterostruktur-OLED (Abb. in Anlehnung an <sup>28</sup>)

## 2.2 Allgemeine Eigenschaften der funktionellen organischen Schichten in OLEDs

### Emitter

Als Emitterfarbstoffe eignen sich prinzipiell photostabile Substanzen, die eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen, also kondensierte Aromaten z.B. Perylen und Rubren<sup>29</sup>, Stilbene vom Typ DPVBI<sup>30</sup> oder Laserfarbstoffe, wie Cumarine (z.B. C545T) und das 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)<sup>31,32</sup> (siehe auch Abb. 9). Weitere wichtige Fluorophore sind die Verbindungsklassen der Chinacridone und Porphyrine<sup>33</sup>. Mit den heute zur Verfügung stehenden Farbstoffen lassen sich alle Spektralfarben des Lichtes abdecken (RGB-Emitter)

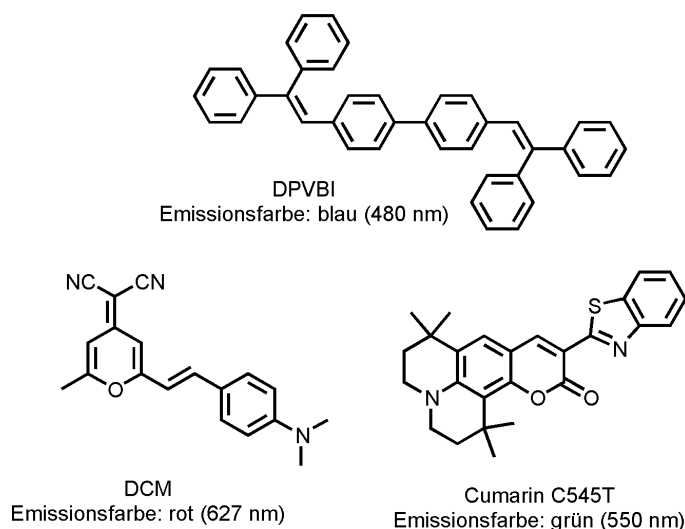


Abb. 9: Beispiele für RGB-Emitter

### Elektronenleiter

Elektronenleiter zeichnen sich durch eine hohe Elektronenaffinität aus und sollten eine hohe Ionisationsenergie besitzen. Ihr  $\pi$ -System muss deshalb elektronenarm sein. Die Elektronentransportmaterialien müssen weiterhin reversibel Radikalanionen ausbilden können (Elektronenakzeptoren). Der gebräuchlichste organische Elektronenleiter ist der Metallchelatkomplex Tris-(8-hydroxy-chinolinato)-aluminium ( $\text{Alq}_3$ )<sup>6</sup>, der gleichzeitig auch ein effektiver grün lumineszierender Emitter in OLEDs ist. Durch die Lage des HOMO ( $5,8\text{eV}$ <sup>34</sup>)- und LUMO ( $3,1\text{eV}$ <sup>34</sup>)-Niveaus eignet sich  $\text{Alq}_3$  besonders gut, da die Energieniveaus mit denen bekannter Lochleiter korrelieren. Andere bekannte Elektronenleiter

sind elektronenarme Heterocyclusen wie 1,3,4-Oxadiazole<sup>35</sup> und 1,2,4-Triazole<sup>36</sup> (siehe Abb. 10).

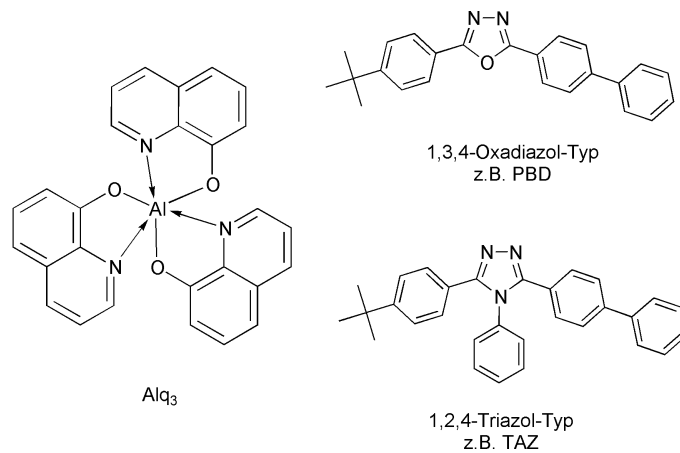


Abb. 10: Beispiele für Elektronenleiter

### Lochleiter

Im Gegensatz zu den Elektronenleitern sollten Lochleiter ein niedriges Ionisierungspotential bei niedriger Elektronenaffinität besitzen. Die Lage des HOMO-Niveaus und auch der HOMO-LUMO-Abstand muss zu den anderen Materialien der OLEDs passen: Das HOMO-Niveau muss hoch genug sein, um die Löcher-Injektion aus der Anode ohne Überwindung einer Energiebarriere zu ermöglichen. Andererseits soll es so tief liegen, damit die notwendige Energiedifferenz zum HOMO des Elektronen-Leiters nicht zu groß wird, und die „geblockten“ Löcher auch in die Elektronenleiterschicht eindringen können. Der HOMO-LUMO-Abstand des Lochleiters muss größer als der des Emitters gewählt werden, damit erzeugtes Licht nicht absorbiert wird. Die Lochtransporter müssen reversibel Radikalkationen bilden können und sind damit Elektronendonoren. Organische Verbindungen, die sich als Lochleiter bewährt haben, leiten sich vom diarylamino-substituierten Triphenylamin (TPA-Typ), vom diarylamino-substituierten Diphenyl (TPD-Typ) oder Kombinationen von diesen Grundverbindungen (TPTE-Typen)<sup>37</sup> ab. Weiterhin erweisen sich auch Trisilbenamine (z.B. TSA u. MSA) mit dem Phenylenvinyl-Strukturelement<sup>38</sup> als geeignete Donormaterialien, die eine effiziente Lochleitung gewährleisten (siehe Abb. 11). Aus chemischer Sicht ist das bestimmende Strukturelement dieser Verbindungen das Triphenylamin mit seinem niedrigen Ionisationspotential, während die Substituenten für die erforderlichen festkörperphysikalischen Parameter (Schmelzpunkt, Glaspunkt, amorphes Verhalten) entscheidend sind.

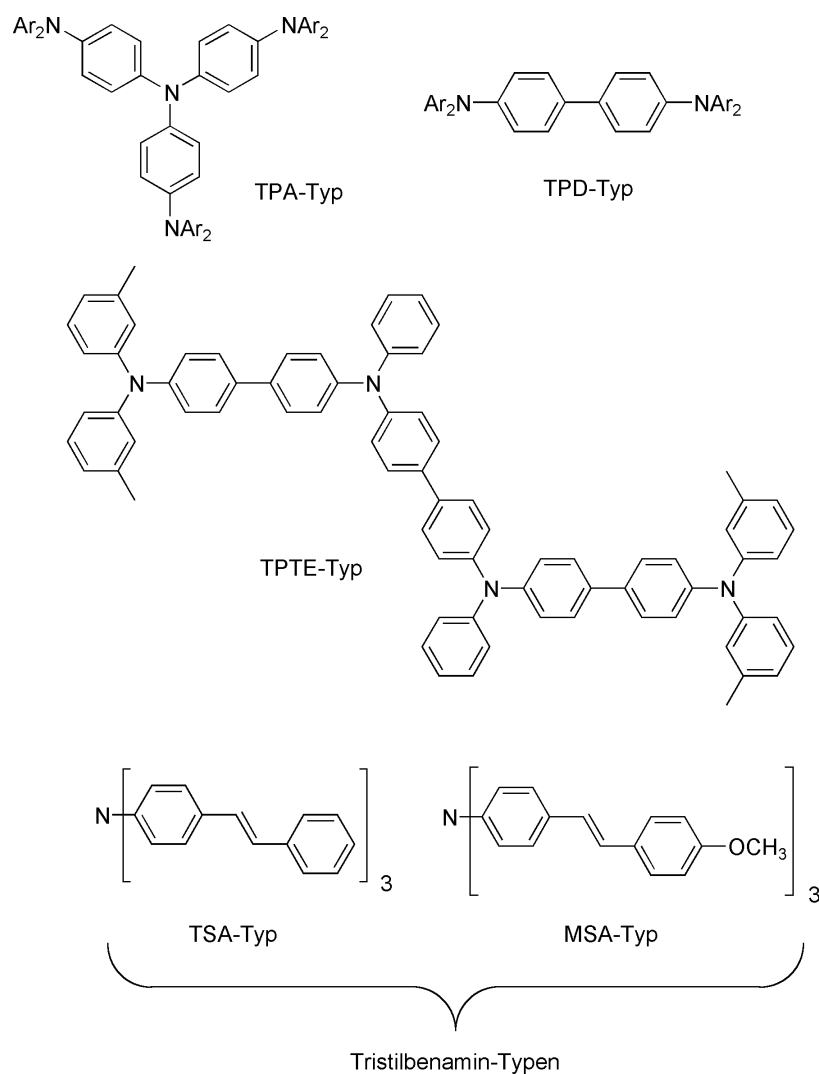


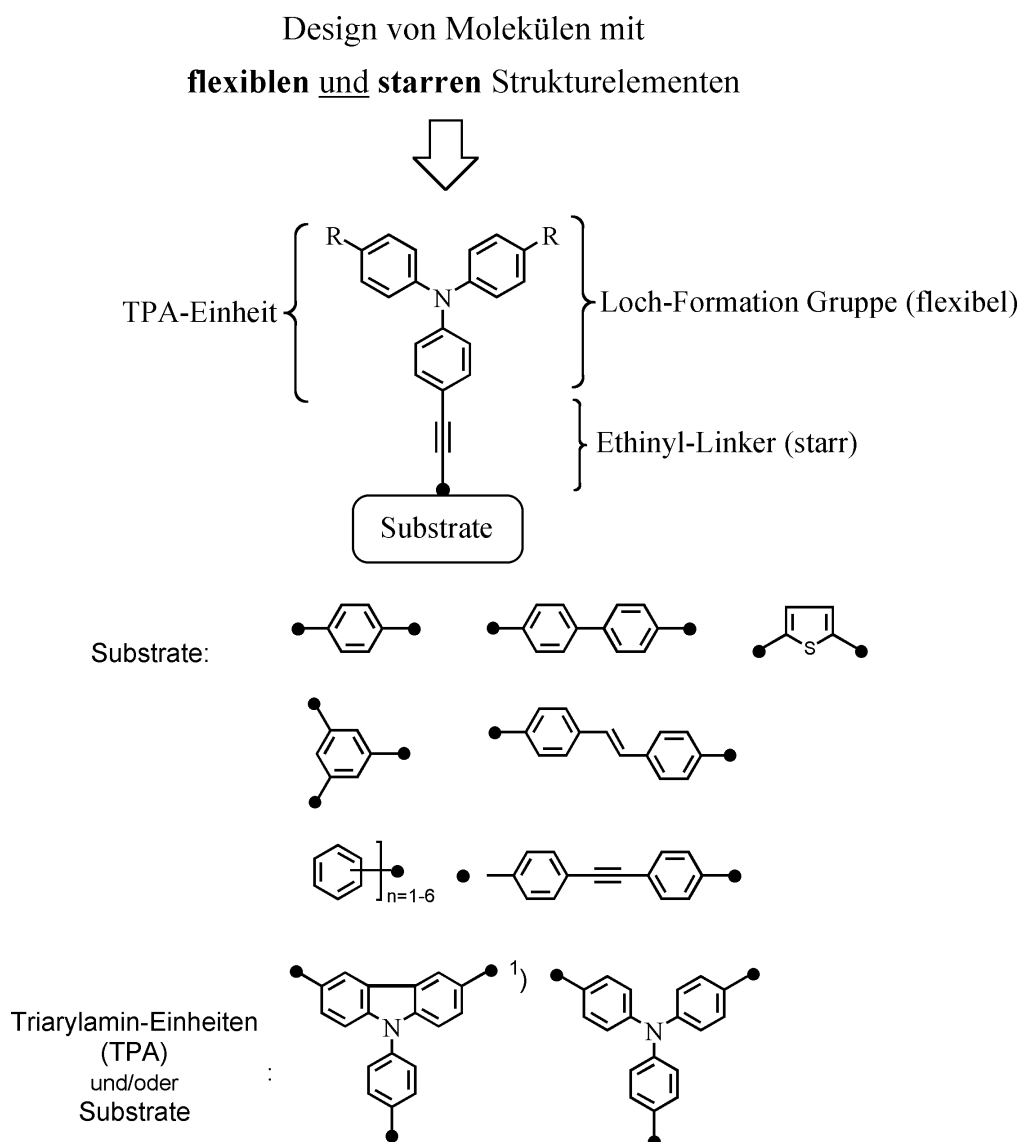
Abb. 11: Lochleiter-Typen

### 3 Ziele der Arbeit

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Darstellung und Charakterisierung neuer Lochleiter mit starren und flexiblen Strukturelementen. Für die Synthese der entsprechenden Materialien sollten Vorstufen dienen, in denen das flexible Element Diphenylamin mit einem starren  $\pi$ -System aus Acetylen- und Aryl-Segmenten verbrückt ist. Palladium-katalysierte Umsetzungen dieser Alkynyl-Linker mit geeigneten Halogenaromaten sollten die methodische Grundlage für die Synthesen bieten. Die zentrale Zielsetzung der Arbeit war die Charakterisierung der optischen und der Redox Eigenschaften der Lochtransportmaterialien anhand von cyclovoltametrischen, Fluoreszenz- und UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen. Die Eignung der synthetisierten Substanzen in einem Modell-Lumineszenz-Display sollte in Kooperation mit der SynTec GmbH Wolfen untersucht werden. In den



darzustellenden Verbindungen sollte über die flexiblen Strukturen amorphe Festkörper und über die starren Strukturelemente eine verbesserte  $\pi$ -Orbitalüberlappung und ein damit verbesserter Ladungsträgertransport erreicht werden. Ein Schwerpunkt der Aufgabenstellung der hier vorliegenden Arbeit bestand auch in der Synthese von (4-Ethynylphenyl)diarylaminen und 9-(4-Ethynylphenyl)carbazol als geeignete Synthone für einen Zugang zu maßgeschneiderten lochleitenden Halbleitern und Luminophoren.



<sup>1)</sup> Um das 9-Phenylcarbazol als starr verbrücktes Triphenylamin zu charakterisieren, wird im Folgenden die verbrückende Bindung „fett“ dargestellt.

Abb. 12: Syntheseziele

## 4 Synthese und Charakterisierung der Vorprodukte (Ethinyllinker) und Lochleitermaterialien

### 4.1 Synthese und Eigenschaften der Vorstufen

#### 4.1.1 Synthese und Charakterisierung von Brom- und Iod-substituierten Triarylaminen und 9-Phenylcarbazolen

Die klassische Methode zur Darstellung von terminalen Arylacetylenen ist die Überführung von Arylaldehyden in 1-Halogen- bzw. 1,1-Dihalogenalkenylarene mit anschließender Halogeneliminierung bzw. der Halogenierung sowie der Dehydrohalogenierung der zuvor synthetisierten Vinyl-Aromaten. Diese Reaktionen sind allerdings durch schlechte Ausbeuten und drastische Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur, starke Basen) limitiert<sup>39,40,41</sup>. Die direkte Einführung der Ethinyl-Gruppe in das aromatische System ist durch die milden Reaktionsbedingungen und Substratunempfindlichkeit wesentlich günstiger. Eine ältere Methode ist die von STEPHENS und CASTRO<sup>42</sup> entwickelte Umsetzung von geschützten Kupferacetyliden mit Halogenaromaten in siedendem Pyridin. Problematisch ist dabei aber die Abspaltung der Schutzgruppen, die nur unter ähnlich drastischen Bedingungen wie klassische Halogeneliminierungsreaktionen verlaufen. Die Palladium-katalysierte Kupplung von Alkinyltrimethylsilylstannanen mit Iodarylen nach STILLE<sup>43</sup> ist durch das Arbeiten mit gesundheitsschädlichen Zinnorganyle und deren oftmals schwierigen Abtrennung vom Reaktionsgemisch begrenzt. Als die einfachste und leistungsfähigste Methode zur Synthese von aromatischen terminalen Alkinen hat sich die Kupplung von Arylbromiden und Aryliodiden mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) unter SONOGASHIRA-HAGIHARI-Bedingungen<sup>44</sup> bewährt. Katalysiert wird die Reaktion von einwertigen Kupferhalogeniden und von nullwertigen Palladiumkomplexen mit schwachen Donorliganden. Die aktive Palladium-Spezies wird im ersten Schritt des Katalysezyklus unter Bildung eines  $\sigma$ -Palladium(II)komplexes oxidativ an das Arylhalogenid addiert. Die oxidative Addition ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und abhängig von der Abgangsgruppe. Die Reaktivität steigt in der Reihenfolge  $\text{Cl} \ll \text{Br} < \text{OTf} \cong \text{I}$  und wird durch Akzeptorsubstituenten am Aromaten unterstützt. Im nächsten Schritt greift das Kupfer als weitere katalytisch aktive Spezies in den Katalysezyklus (vgl. Abb. 13) ein, welches, vermutlich basenunterstützt, intermediär mit der Alkinverbindung die entsprechenden Kupferacetylide bildet. Die Acetylidverbindung wird anschließend durch Transmetallierung auf den  $\sigma$ -Pd(II)komplex übertragen. Die Regenerierung des Palladium(0)-Komplexes und des Produktes erfolgt nach

reduktiver Eliminierung. Die Reaktionsbedingungen lassen sich durch die Wahl der Base, des Lösungsmittels, der Temperatur und des Palladiumreagenz variieren. Als Basen, die oft gleichzeitig als Lösungsmittel dienen, kommen Dialkyl- und Trialkylamine zum Einsatz. Die Auswahl wird durch die Reaktivität des Substrates (Reaktionstemperatur) und die Löslichkeit der Ausgangsstoffe bestimmt. Häufig verwendete Palladium(0)reagenzien sind  $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$  und  $[\text{Pd}^0(\text{dba})_3]$  oder Palladium(II)komplexe wie  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}_2$ , die anschließend in situ reduziert werden.

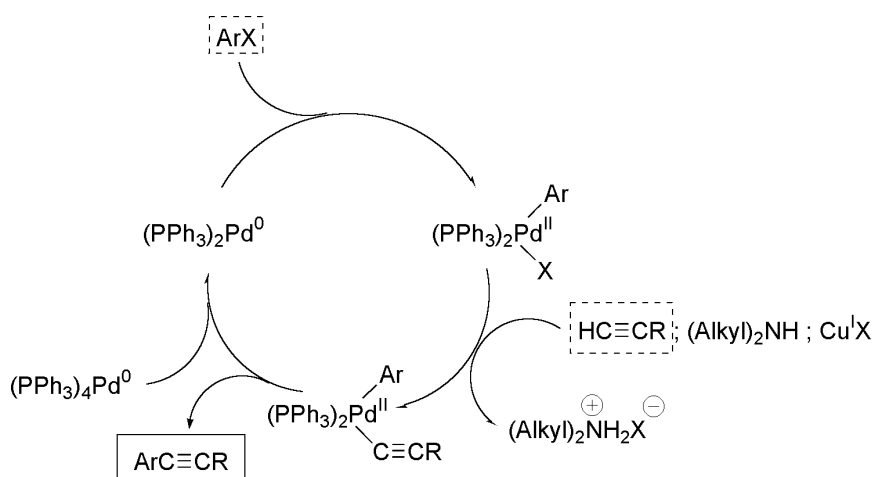


Abb. 13: Mechanismus der Sonogashira-Hagihari-Kopplung

Für die selektive Synthese von terminal ethinylsubstituierten Triarylaminen durch Übergangsmetallkomplex-vermittelte Kreuzkopplungsreaktionen sollten sich halogensubstituierte Triarylamine und N-Phenylcarbazole vom Typ **1** und **2** (vgl. Abb. 14) besonders gut eignen.

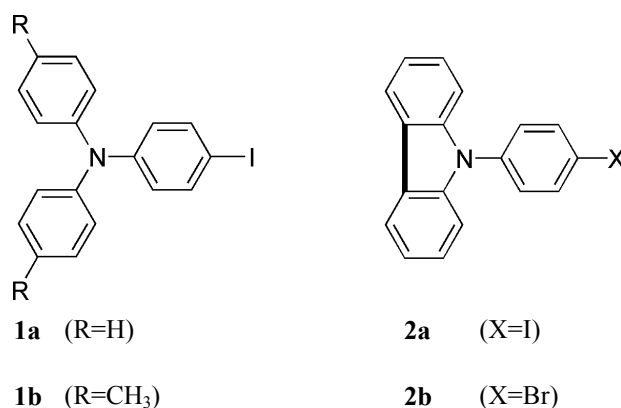


Abb. 14: 4-Iod- und 4-Brom-triarylamine bzw. -phenylcarbazole **1,2a-b**

Im ersten Schritt wurde daher eine synthetisch effiziente Methode für die Darstellung von (4-Iodphenyl)diarylaminen (**1a,b**) und 9-(4-Halogenphenyl)carbazolen (**2a,b**) entwickelt. Die Synthese von Iod- und Bromaromaten dieses Typus sollte prinzipiell nach drei Reaktionswegen (Abb. 15) möglich sein. In 4-Position mononitrierte Triarylamine sollten durch Reduktion zu den entsprechenden Aminoverbindungen, Diazotierung und nachfolgende Substitution der Diazogruppe durch Iod in einer SANDMEYER-ähnlichen Reaktion, in die gewünschten Iodverbindungen überführbar sein (Reaktionsweg A). Ein anderer Syntheseweg ist die Übergangsmetall-vermittelte Umsetzung von 4-Bromiodbenzen mit sekundären Diarylaminen unter ULLMANN<sup>45</sup> - oder BUCHWALD-Bedingungen<sup>46</sup> (Reaktionsweg C). Auch die direkte Iodierung von Aromaten unter stark oxidativen Bedingungen ist bekannt<sup>47</sup> (Reaktionsweg B).

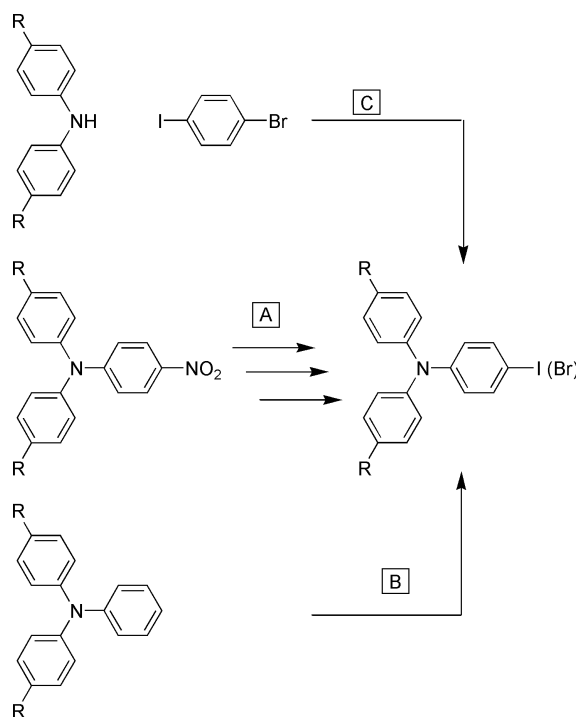


Abb. 15: Syntheseweg zu 4-Iod- und 4-Brom-triarylamin bzw. -phenylcarbazol

Die für die erste Methode als Ausgangsmaterialien notwendigen (4-Nitrophenyl)diarylamine konnten bisher im großen Umfang durch direkte Nitrierung von Triarylaminen mit Salpetersäure in Eisessig synthetisiert werden. Während sich die Nitrierung von zweifach in 4-Position alkylierten Triphenylaminen einfach gestaltet, führt die direkte Nitrierung von unsubstituiertem Triphenylamin zu schwer auftrennbaren, partiell nitrierten Produktgemischen<sup>48</sup>. Die Darstellung von (4-Nitrophenyl)diphenylamin durch Reaktion von

4-Iodnitrobenzol mit Diphenylamin<sup>49</sup> in siedendem Nitrobenzen unter ULLMANN-Bedingungen ist prinzipiell möglich, aber durch lange Reaktionszeiten, hohe Reaktionstemperaturen und schlechte Ausbeuten von ca. 40 % gekennzeichnet. Die Arbeit von PICARD<sup>50</sup>, welcher selektiv (4-Nitrosophenyl)diphenylamin aus Amylnitrit und Triphenylamin in salzsaurem Ethanol darstellen konnte, zeigt in die richtige Richtung. Er beobachtete, dass bei Verwendung von Natriumnitrit anstelle von Amylnitrit hauptsächlich die Nitro-Verbindung **3** entstand. Tatsächlich führte die Umsetzung von Triphenylamin unter modifizierten Bedingungen mit Natriumnitrit in heißem Eisessig (vgl. Abb. 16) bei sehr guten Ausbeuten zum gewünschten (4-Nitrophenyl)diphenylamin **3**.

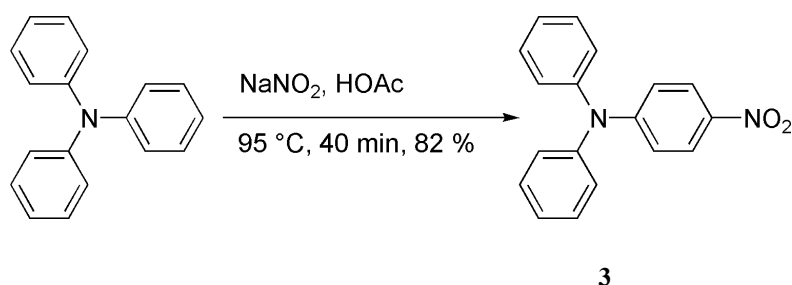


Abb. 16: Darstellung von (4-Nitrophenyl)diphenylamin (**3**)

Die selektive Mononitrierung von 9-Phenylcarbazol in der 4-Stellung des N-Phenyl-Substituenten ist nicht möglich, da die größere Reaktivität der 3- bzw. 6-Position des Carbazol-Grundkörpers zur Bildung von 3-Nitro-9-phenylcarbazol<sup>51</sup> führt. Die Verbindung 9-(4-Nitrophenyl)carbazol (**5**) ist durch die Umsetzung von Carbazol-Kalium **4** mit Nitrobenzol zugänglich<sup>52</sup> (siehe Abb. 17).

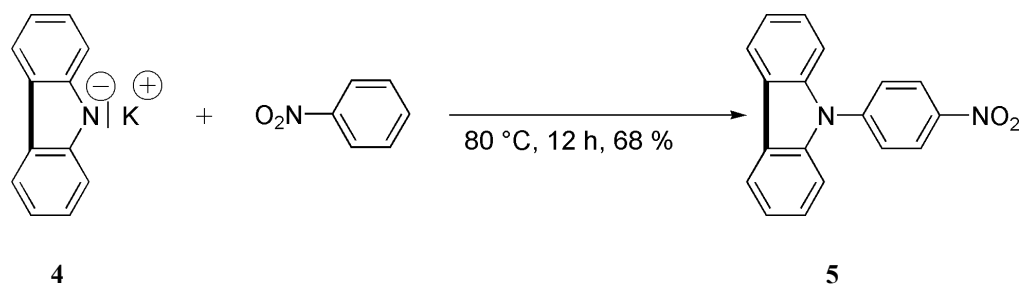


Abb. 17: Darstellung von 9-(4-Nitrophenyl)carbazol (**5**)

Die Reduktion von (4-Nitrophenyl)diphenylamin **3** und 9-(4-Nitrophenyl)carbazol **5** mit Zink führt im essigsäuren-ethanolischen Reaktionsmedium zur Bildung der entsprechenden 4-Aminophenylverbindungen **6**<sup>49</sup> und **8**<sup>53</sup> (Abb. 18). Nach Diazotierung mit Natriumnitrit in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-saurer Suspension konnten die hierbei gebildeten Diazoniumhydrogensulfate **7** und **9** mit Kaliumiodid zu den gewünschten Iodverbindungen **1a** und **2a** verkocht werden (Darstellung in Anlehnung an<sup>54</sup>).

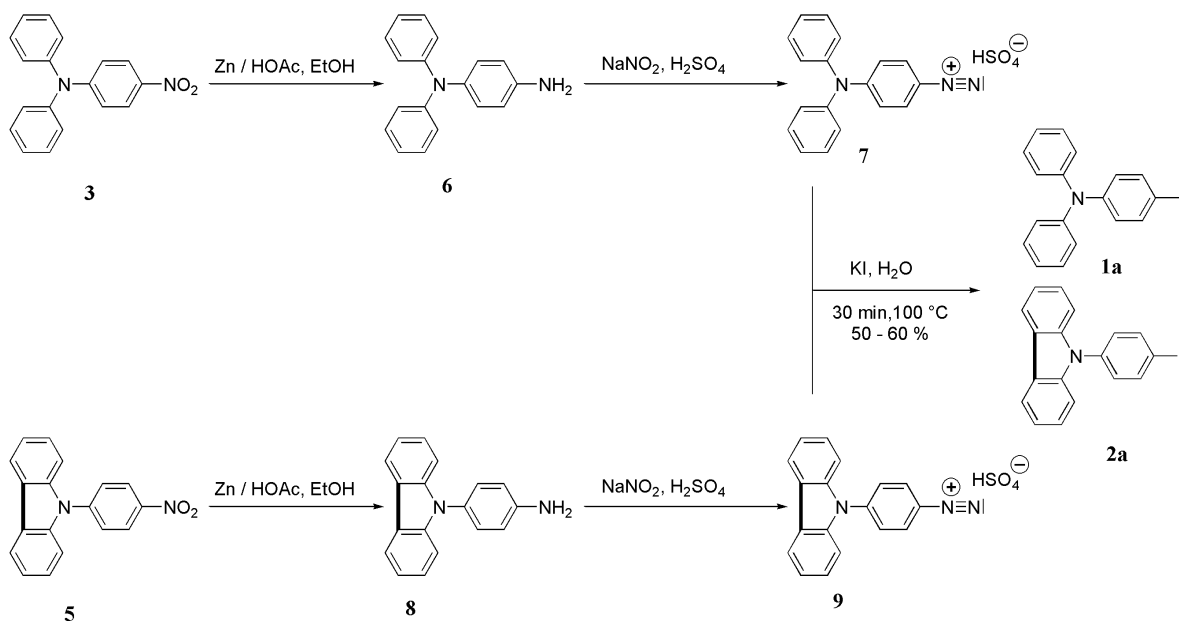


Abb. 18: Synthese von (4-Iodphenyl)diphenylamin (**1a**) und 9-(4-Iodphenyl)carbazol (**2a**)

Carbazole sind, bedingt durch die erhöhte Mesomerie des freien Elektronenpaares am Stickstoff im aromatischen System und der damit verbundenen größeren Acidität am NH-Wasserstoff, unter schonenderen Reaktionsbedingungen arylierbar als entsprechende Diarylamine. So ist das 9-(4-Bromphenyl)carbazol **2b** durch Arylierung von Carbazol mit 4-Bromiodbenzol bei 130 °C bequem zugänglich, wobei Kupferpulver als Katalysator und Kaliumcarbonat als Protonenfänger zugesetzt wurde (siehe Abb. 19).

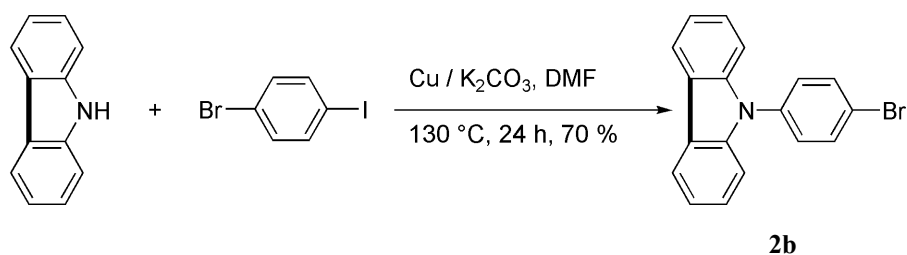


Abb. 19: Darstellung von 9-(4-Bromphenyl)carbazol (**2b**)

Die direkte Iodierung von Aromaten ist oft auf Substrate beschränkt, die elektrophil leicht substituierbar sind. Klassische Iodierungsverfahren, die sich die Elektrophilie von Quecksilberintermediaten (Iod-Demercurierung)<sup>55</sup> zu Nutze machen, wurden wegen der starken Toxizität und Umweltgiftigkeit der verwendeten Quecksilberverbindungen nicht in Betracht gezogen. Es ist bekannt, dass anorganische und organische polyvalente Iodverbindungen wie Periodsäure (HIO<sub>4</sub>) und Iodsäure (HIO<sub>3</sub>) sowie z.B. Bis(trifluoracetoxy)iodid als Oxidantien in Iodierungsverfahren Verwendung finden<sup>55,56</sup>. Sie ermöglichen selektiv die Iodierung von nicht aktivierten und sogar von deaktivierten Nitroaromaten. Das Diiod wird dabei von dem entsprechendem Oxidationsmitteln zur reaktiven Spezies I<sup>+</sup> oder I<sup>3+</sup> oxidiert. Mechanistisch (vgl. Abb. 20) ist noch nicht geklärt, ob es sich bei den reaktiven Spezies um I<sup>+</sup> oder I<sup>3+</sup> handelt<sup>47</sup>.

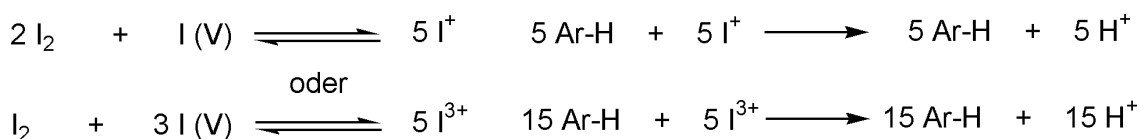


Abb. 20: Mögliche Stöchiometrie bei der Iodierung von Aromaten mit polyvalenten Iodverbindungen

Letztere Spezies sollte elektrophiler sein. Obwohl das alte Verfahren zur Iodierung von Arenen mit Iod und Iodsäure in siedendem Eisessig<sup>47,55</sup> trotz der bequemen Reaktionsführung und der geringen Toxizität der Iodierungsreagenzien nur noch selten Anwendung findet, wurde es in modifizierter Form für die Synthese von (4-Iodphenyl)di-p-tolylamin (**1b**) angewendet. Die Darstellung von **1b** konnte durch Umsetzung von Diphenyl-p-tolylamin mit Natriumiodat und Iod in Eisessig bei 85 °C realisiert werden (Abb. 21).

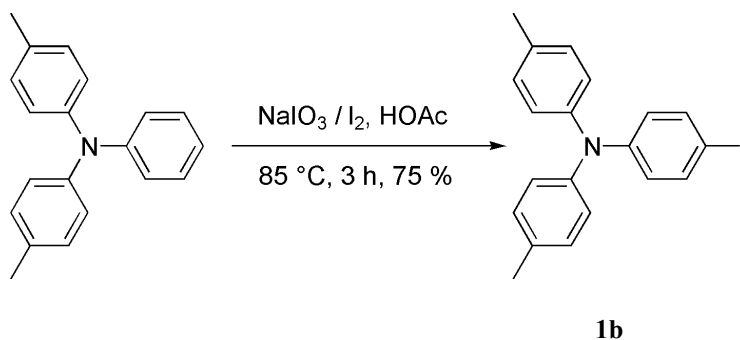


Abb. 21: Darstellung von (4-Iodphenyl)di-p-tolylamin (**1b**)

Die selektive Iodierung von Triphenylamin unter den oben aufgeführten Reaktionsbedingungen ist nicht möglich. Es konnte nur ein nicht trennbares Isomerengemisch - wahrscheinlich aus mehrfachiodiertem Triphenylamin - isoliert werden (dünnenschichtchromatographischer Nachweis). Die direkte Iodierung von Triarylaminen ist somit auf zweifach in 4-Position substituierte Triarylamine beschränkt.

#### 4.1.2 Synthese und Charakterisierung von (4-Ethynylphenyl)diarylaminen und des 9-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)carbazols

Wie im Abschnitt 4.1.1 beschrieben, hat sich für die Einführung der Acetylenfunktion die Palladium- und Kupfer-vermittelte Kopplung von Halogenaromaten mit Trimethylsilylacetylen unter SONOGASHIRA-HAGIHARA-Bedingungen bewährt. Die Trimethylsilyl(TMS)gruppe stellt im basischen Milieu eine leicht abspaltbare Schutzgruppe dar<sup>57</sup>. Für die Synthese von terminalen Alkinen wird daher die Protodesilylierung von TMS-geschützten Acetylenverbindungen verstärkt genutzt<sup>58</sup>. In 4-Position bzw. in 9-Position (trimethylsilyl)ethynylierte Triarylamine und N-Phenylcarbazole sollten darum leicht in die entsprechenden ungeschützten Ethynyl-derivate überführt werden können. Durch Verwendung des Katalysatorsystems Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) / Kupfer(I)iodid in Diisopropylamin konnten die TMS-geschützten (4-Ethynylphenyl)diarylamine **10a,b** und das 9-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)carbazol **11** dargestellt werden. Bei inerter Reaktionsführung und Verwendung von 1 Mol % Palladium- und 2 Mol % Kupferkatalysator wurden die iodierten Triarylamine **1a,b** und **2a** mit TMSA bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten von 93 - 98 % zu **10a,b** und **11** umgesetzt (vgl. Abb. 22). Die Synthese von 9-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)carbazol (**11**) aus in 4-Position bromiertem 9-Phenylcarbazol (**2b**) ist wegen der geringeren Reaktivität von Bromaromaten erst bei erhöhter Temperatur von 70 °C möglich. Alle TMS-Verbindungen enthalten noch Spuren von vermutlich Palladiumkomplexen (dünnenschichtchromatographische Detektion), die sich aber durch einfache säulenchromatographische Trennung leicht entfernen lassen.



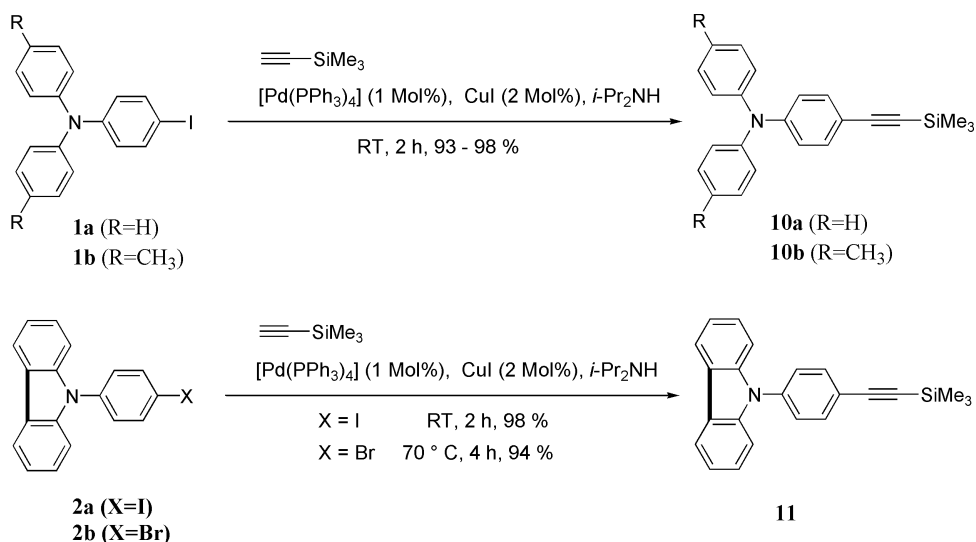


Abb. 22: Darstellung der 4-Trimethylsilylethynylierten Verbindungen **10a,b** und **11**

Die trimethylsilylethynylierten Triarylamine **10a,b** bzw. das 9-Phenylcarbazol **11** sind farblose bis schwachgelbe ( $\lambda_{\max} = 245\text{-}331\text{ nm}$ ) schwerkristallisierende Verbindungen, die sich durch eine intensive ( $\phi = 0,46\text{-}0,55$ ) blaue Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{em}} = 348\text{-}422\text{ nm}$ ) in organischen Lösungsmitteln auszeichnen (vgl. Tab. 1 und Abb. 23). Der Stokes-Shift (SS) (Unterschied in der Frequenz bzw. Wellenlänge von absorbiertem und emittiertem Licht) liegt mit etwa 90 nm im erwarteten Bereich. Ein Vorbande bei  $\sim 250\text{ nm}$  begleitet die intensiven Absorptionsmaxima, die im Bereich von 300 nm eine schwach ausgeprägte Schulter besitzen. Die Feinstruktur der Emission des Carbazolvertreter **11b** kann auf unterschiedliche Polarisationsorientierung (horizontal oder vertikal) am Stickstoffatom zurückgeführt werden.

	Amin	$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}} [\text{cm}^{-1}]$	$\delta\text{Si}(\text{CH}_3)_3 / \delta\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [ppm]	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi, \lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>10a</b>		2154	0,21 / 0,05	331 (4,47)	402 (46 %, 337)	89 (7073)
<b>10b</b>		2152	0,24 / -0,18	331 (4,47)	422 (52 %, 336)	91 (6515)
<b>11</b>			0,30 / -0,29	340 (3,92)	348;364 (55 %, 293)	24 (1939)

Tab. 1: Charakteristische spektroskopische Eigenschaften von **10a,b** und **11**

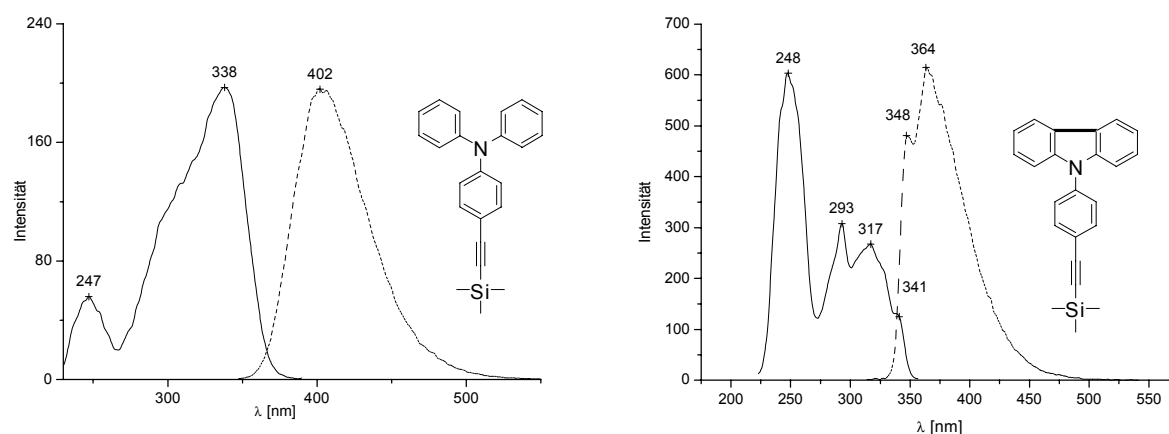


Abb. 23: Fluoreszenz und Anregungsspektrum von **10a** und **11** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vgl. Tab. 1)

Mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden (IR, NMR und MS) wurden die Verbindungen umfassend charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen die charakteristischen Resonanzsignale (siehe Tab. 1) für das  $(\text{HCH}_2)_3\text{Si}$ -Wasserstoffsignal von 0,21-0,30 ppm und von -0,29-0,05 ppm für das  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Kohlenstoffsignal auf. Weiterhin zeigen die Verbindungen zwei typische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale für die beiden Ethinyl-Kohlenstoffe von 104-105 ppm und 93-95 ppm. Die Massenspektren weisen neben dem Basispeak, der bei allen Verbindungen dem Molpeak entspricht, starke (25-60 %)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ - und weiterhin schwache  $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ -Fragmente auf.

### 4.1.3 Protodesilylierung von TMS-geschützten Verbindungen

Übliche Methoden für die Abspaltung der TMS-Gruppe von geschützten Acetylenen stellen die Hydrolyse durch Kaliumfluorid<sup>59</sup> bzw. Tetra-n-butylammoniumfluorid<sup>60</sup> in wasserfreiem THF oder durch Kaliumhydroxid<sup>61</sup> in einem Methanol / H<sub>2</sub>O-Gemisch dar. Die Hydrolyse gelang aber auch schon unter noch milderen Reaktionsbedingungen mit Kaliumcarbonat in wässrigem Methanol<sup>62</sup>. Diese Verfahrungsweise führte schon nach vier Stunden bei Raumtemperatur zur vollständigen Abspaltung der Trimethylsilylgruppe von **10a,b** und **11** (siehe Abb. 24). Die dabei anfallenden terminalen Acetylene **12a,b** und **13** sind bereits analysenrein und konnten durch Ausfällen der Substanzen aus den aufkonzentrierten Reaktionsgemischen mit sauerstofffreiem Wasser gewonnen werden.

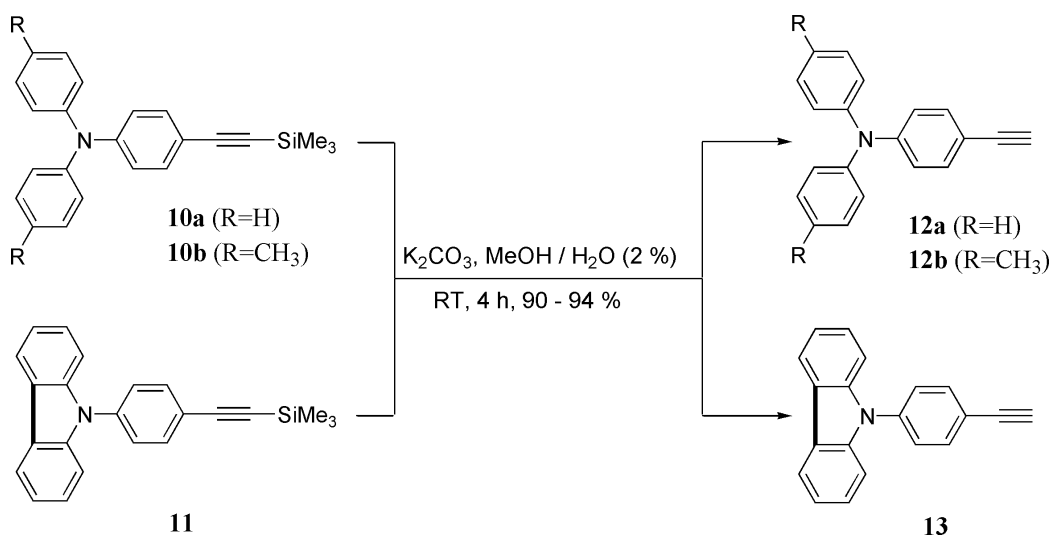
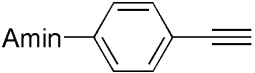
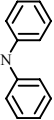
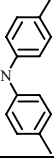
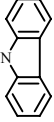
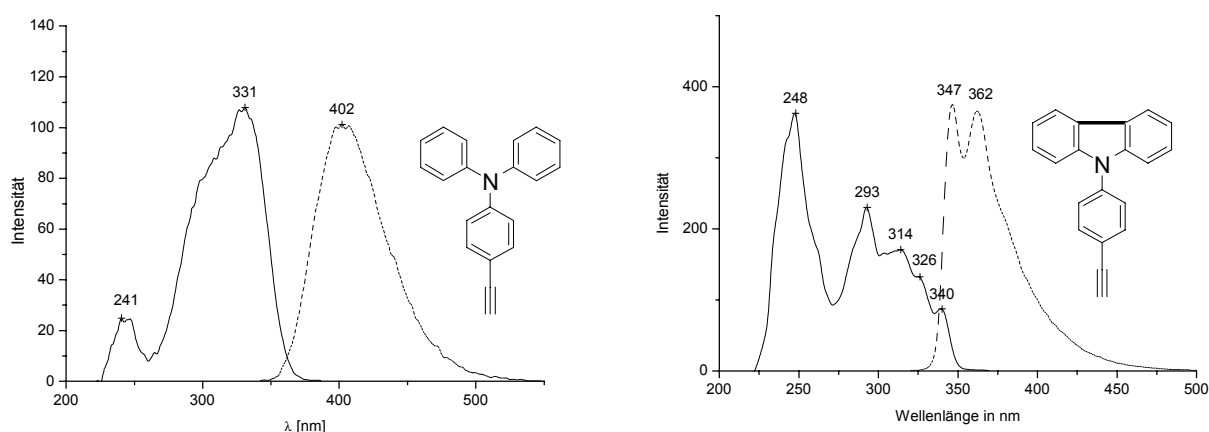


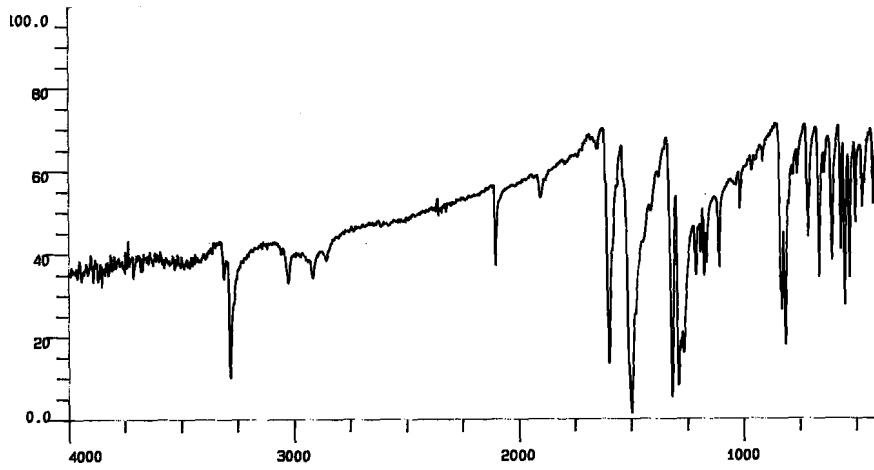
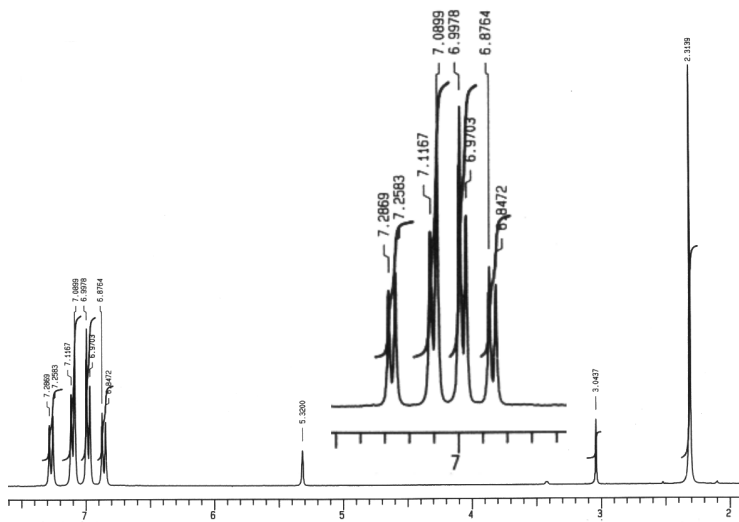
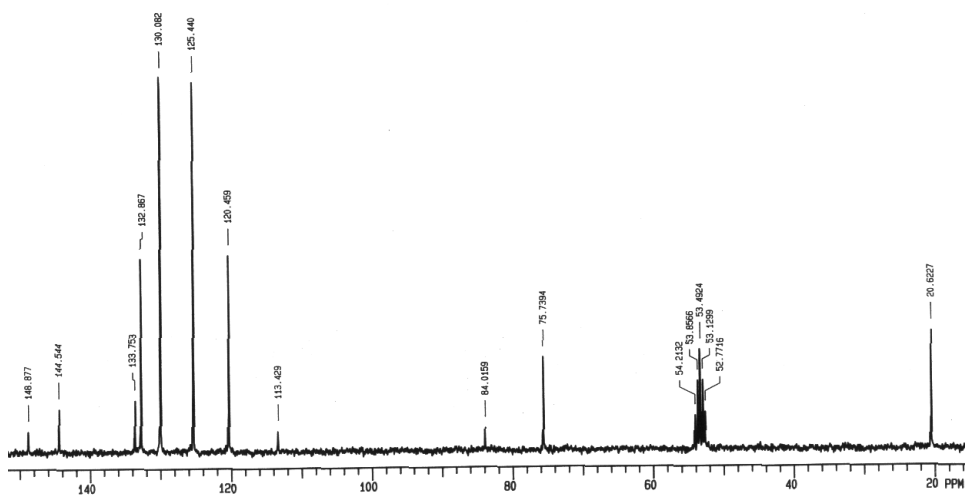
Abb. 24: Darstellung der ethynylierten Triarylamine **12a,b** und 9-(4-Ethynylphenyl)carbazol **13**

Die ethynylierten Triarylamine **12a,b** bzw. das entsprechende 9-Phenylcarbazol **13** sind nahezu farblose ( $\lambda_{\text{max}} = 247\text{-}320$  nm) Substanzen, die sich gegenüber den TMS-geschützten Verbindungen durch eine schwächere ( $\phi = 0,36\text{-}0,41$ ) blaue Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{em}} = 347\text{-}423$  nm) in Lösung auszeichnen (vgl. auch Tab. 2). Aus den elektronischen Spektren wird ersichtlich, dass die Entfernung der TMS-Gruppe zu schwächeren Absorptionen führt. Auf die Energie der Elektronenübergänge hat die Schutzgruppe allerdings keinen bzw. einen sehr geringen Einfluss. Das freie acetylenische Proton eröffnet aber neue Desaktivierungskanäle, was sich in den geringfügig schlechteren Fluoreszenzquantenausbeuten (siehe oben) widerspiegelt. Die strukturierte Fluoreszenz, die bereits an dem TMS-geschützten Carbazolderivat **11b** beobachtet wurde, ist bei der entschützten Verbindung **13** noch stärker ausgeprägt.

<div style="text-align: center;">  </div>						
	Amin	$\tilde{\nu}_{\equiv CH}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta_{\equiv CH}$ [ppm]	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{em}$ [nm] ( $\phi, \lambda_{anr./nm}$ )	SS [nm] (cm <sup>-1</sup> )
<b>12a</b>		3265	3,00	321 (4,35)	402 (36 %, 325)	81 (6277)
<b>12b</b>		3284	3,04	319 (4,34)	423 (41 %, 326)	104 (7707)
<b>13</b>			3,16	340 (3,85)	347; 362 (37 %, 309)	22 (1787)

Tab. 2: Charakteristische spektroskopische Eigenschaften von **12a,b** und **13**Abb. 25: Fluoreszenz und Anregungsspektrum von **12a** und **13** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (vgl. Tab. 2)

Die Strukturen der dargestellten Verbindungen konnten durch elementaranalytische und übliche spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR, MS) bestätigt werden. Die IR-Spektren (z.B. von **12b** in Abb. 26) weisen die für terminale Acetylene charakteristische  $\equiv C-H$ -Valenzschwingung in der Region um 3270 cm<sup>-1</sup> und die  $C\equiv C$ -Valenzschwingung im Bereich von 2200 cm<sup>-1</sup> mit starker bis mittlerer Intensität auf (vgl. auch Tab. 2). In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (z.B. **12b** in Abb. 27) findet man die charakteristischen Resonanzsignale für Ethinyl-Protonen bei 3 ppm. Die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzsignale (z.B. **12b** in Abb. 28) sind für die beiden Ethinyl-Kohlenstoffe bei ca. 84 ppm und 77 ppm zu finden. In den erhaltenen Massenspektren entspricht der Basispeak hauptsächlich dem Molpeak, wobei als weitere Fragmente z.B.  $[M-C_6H_6]^+$  und  $[M-C_2H_2]^+$  auftreten. Die resultierenden Fragmentierungsmuster sind aber nicht einheitlich für alle ethinyl-substituierten Triarylamine bzw. das substituierte Phenylcarbazol.

Abb. 26: IR-Spektrum von **12b**Abb. 27: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12b**Abb. 28: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **12b**

#### 4.1.4 Synthese von [4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenyl]diarylaminen

Die Erweiterung der Acetylen-substituierten Triarylamine **12a,b** um eine Phenylethynyl-Einheit führt zu neuen Bausteinen mit alternierenden  $\pi$ -Einheiten. Die erhöhte Konjugation dieser Ethynyllinker-Vorstufen macht sie zu interessanten Modell-Verbindungen für die Untersuchung optischer und elektronischer Phänomene an konjugierten Acetylenen.

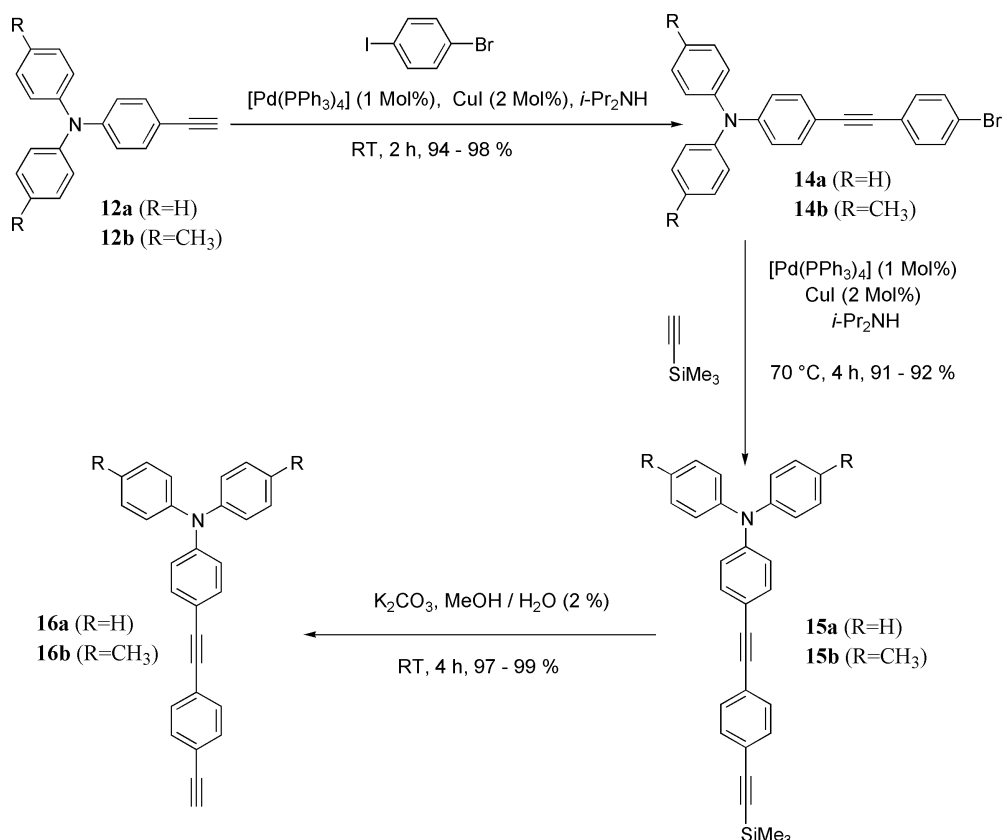
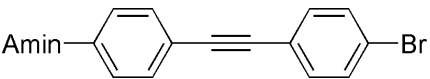
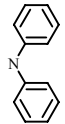
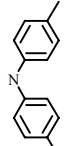
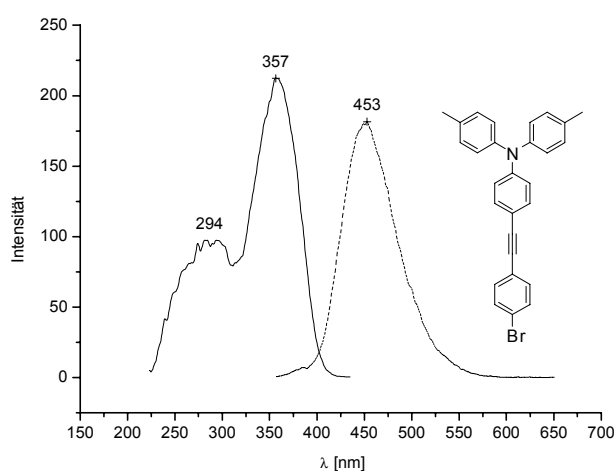


Abb. 29: Darstellung der „phenylethynyl-erweiterten“ Verbindungen **16a,b**

Die Kreuz-Kupplung von 4-Bromiodbenzen mit den terminalen Acetylenen **12a,b** und [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pd] / CuI als Katalysatoren in Diisopropylamin als Lösungsmittel und Protonenfänger führt bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute zu den [4-(4-Bromphenylethynyl)phenyl]diarylaminen **14a,b**. Die Bromderivate **14a,b** wurden durch gebräuchliche spektroskopischen Methoden (NMR, UV/VIS und MS) hinsichtlich ihrer Struktur bestätigt. Es handelt sich um schwachgelbe ( $\lambda_{\text{max}} = 356\text{-}360\text{ nm}$ ) Substanzen, die in Lösung stark blau fluoreszieren ( $\lambda_{\text{em}} = 428\text{-}453\text{ nm}$ ) obwohl Bromsubstituenten häufig für Fluoreszenzminderung oder gar Löschung (Prädissoziation<sup>92</sup> von C-Br-Bindungen und Schweratomeffekt<sup>100</sup>) verantwortlich sind. Die eingeführten Brom-Substituenten konnten durch sukzessive Abspaltung und den daraus resultierenden Fragmentierungsmustern und durch die Isotopenverteilungen in den Massenspektren nachgewiesen werden.

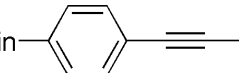
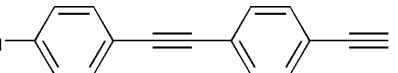
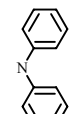
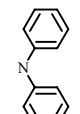
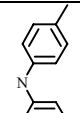
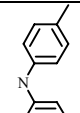
				
	Amin	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\lg \epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi, \lambda_{\text{anr.}}/\text{nm}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>14a</b>		356 (4,51)	428 (99 %, 345)	72 (4725)
<b>14b</b>		360 (4,52)	453 (84 %, 345)	93 (5703)

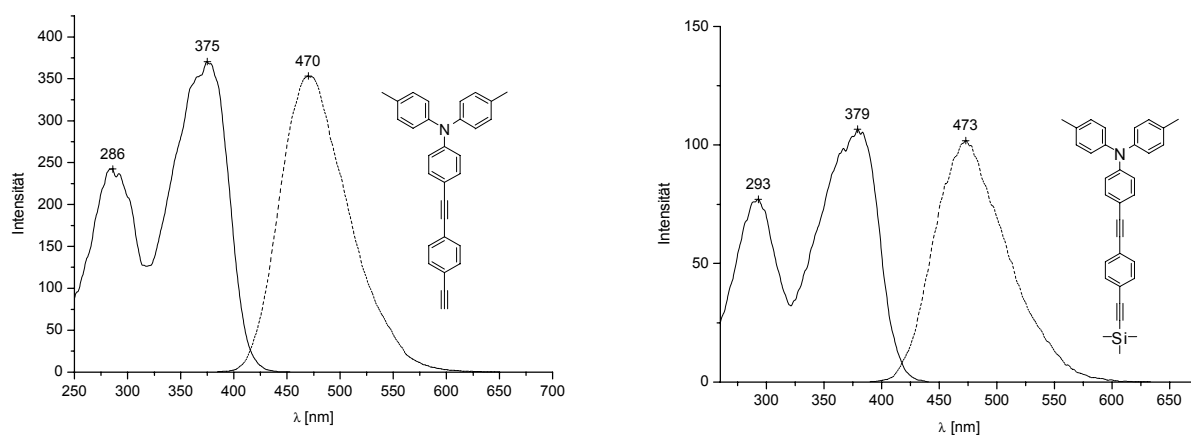
Tab. 3: Absorptions- und Fluoreszenzdaten **14a,b**Abb. 30: Fluoreszenz und Anregungsspektrum von **14b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Die anschließende Umsetzung der bromsubstituierten Substanzen **14a,b** mit TMSA bei 70 °C in Diisopropylamin unter Zusatz von  $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}]$  und  $\text{CuI}$  lieferten erwartungsgemäß die TMS-geschützten Derivate **15a,b** (vgl. Abb. 29). Die Strukturen und die molekulare Zusammensetzung der synthetisierten Verbindungen konnte durch spektroskopische Messungen sowie CH-Analysen gesichert werden. Die Verbindungen fallen als schwachgelbe ( $\lambda_{\max} = 371\text{-}373$  nm), schwer kristallisierende Substanzen an, die sich durch eine starke blaue Fluoreszenz in Lösung auszeichnen. In  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren findet man die charakteristischen Signale für die TMS-Schutzgruppen bei ca. 0 ppm. Der Basispeak des jeweiligen Massenspektrums entspricht dem jeweiligen Molpeak. Weitere gefundene Hauptfragmente entstehen durch Abspaltung von Methyl-, Phenyl- und TMS-Gruppen.

Um die gewünschten terminalen Ethinyl-Derivate **16a,b** zu erhalten, wurden die TMS-geschützten Verbindungen in einem Methanol / Wasser-Gemisch mit Kaliumcarbonat bei Raumtemperatur 4 Stunden hydrolysiert (vgl. Abb. 29).

Die alkinylierten Substanzen **16a,b** stellen mikrokristalline, schwachgelbe ( $\lambda_{\max} = 364\text{-}372$  nm) Verbindungen dar, die eine blaue Fluoreszenz (449-470 nm) aufweisen.

Amin-  -SiMe <sub>3</sub>					Amin- 				
	Amin	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi, \lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] (cm <sup>-1</sup> )		Amin	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi, \lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] (cm <sup>-1</sup> )
<b>15a</b>		371 (4,57)	451 (78 %, 371)	80 (4781)	<b>16a</b>		370 (4,59)	449 (88 %, 370)	79 (4755)
<b>15b</b>		373 (4,65)	473 (62 %, 373)	100 (5668)	<b>16b</b>		372 (4,73)	470 (65 %, 371)	98 (5605)

Tab. 4: Absorptions- und Fluoreszenzdaten **15a-16b**Abb. 31: Fluoreszenz und Anregungsspektren von **15b** und **16b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Die Strukturen und molaren Zusammensetzungen der erhaltenen Verbindungen **16a,b** konnten <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sowie durch elementaranalytische Untersuchungen bestätigt werden. Die NMR-Spektren weisen die charakteristischen Resonanzsignale für das Ethinyl-Proton bei ca. 3 ppm (<sup>1</sup>H-NMR) und die vier verschiedenen Acetylen-Kohlenstoffe zwischen 92-79 ppm (<sup>13</sup>C-NMR) auf<sup>63</sup>.

## 4.2 Synthese und Eigenschaften der Lochleiter

### 4.2.1 Synthese von linearen und gewinkelten ethinylverbrückten Triarylaminen

Die bei den Palladium(0)-katalysierten Synthesen gesammelten Erfahrungen sollten auf die Übertragbarkeit der Triarylaminethinyl linker-Vorstufen auf geeignete Substrate untersucht werden. Das Ziel im ersten Schritt war es, einfache lineare  $\pi$ -Elektronensystem-überbrückte Triarylamin-derivate darzustellen. Zu Vergleichszwecken sollten auch bekannte Vertreter



dieses Strukturtyps hergestellt werden<sup>129</sup>. Als einfachster Kopplungspartner bieten sich die bereits synthetisierten Iod- bzw. Brom-substituierten Triarylamine bzw. 9-Phenylcarbazole **1a,b** und **2a,b** an. Weiterhin sollten sich in geeigneter Position Diiod-substituierte Arene und Hetarene für die Synthese von linearen und gewinkelten Materialien mit Lochtransportfähigkeit als nützlich erweisen.

Zur Verwirklichung der Synthesen wurden 1,05 Mol der entsprechenden terminalen Alkine **12a,b** und **13** mit je einer Iod- bzw. Brom-Areneinheit gekoppelt. Als Katalysator wurde das bereits bei früheren Synthesen bewährte System aus [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pd] / CuI eingesetzt. Um einem unvollständigen Umsatz, bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Halogenaromaten in reinem Diisopropylamin, vorzubeugen, wurde 25 % DMF als Lösungsvermittler zugesetzt. Für Kreuzkopplungen mit Bromiden als schlechtere Abgangsgruppe wurde als Reaktionstemperatur 70 °C gewählt, während sich Iodaromaten bereits bei Raumtemperatur koppeln ließen. Die Umsetzung der (4-Iodphenyl)diarylamine **1a,b** sowie von 9-(4-Bromphenyl)carbazol **2b** mit den terminalen Alkinen **12a,b** u. **13** führte in sehr guten Ausbeuten zu einer einfachen Acetylen-Verbrückung von zwei Triphenylamin-Einheiten (vgl. Abb. 32). Die resultierenden 4,4'-Bis(N,N-diarylamino)tolane **17a,b** und das 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)tolan **18** wurden als farblose bis schwachgelbe, sehr gut kristallisierende Substanzen erhalten.

Bewährte linear strukturierte Lochleiter insbesondere des TPD-Typs enthalten als rigide „Trägereinheit“ für die flexiblen redoxaktiven Diarylamino-substituenten Phenyl- bzw. Biphenyl-Einheiten. Die festkörperphysikalischen Eigenschaften von Verbindungen mit Aren-Segmenten, die durch Triarylaminalkin-Einheiten verbundenen sind, sollten sich gegenüber den direkt Acetylen-verbrückten Substanzen **17a,b** und **18** - bedingt durch die Herabsetzung der Kristallisationsbereitschaft - deutlich verbessern. Die potentiellen Lochtransporter **21/22a,b** konnten durch die Pd(0)/Cu(I)-vermittelte Umsetzung von 2,1 Äquivalenten der (4-Ethynylphenyl)diarylamine **12a,b** mit 1,4-Diiodbenzen sowie 4,4'-Diiodbiphenyl in Diisopropylamin/DMF als Lösungsmittel dargestellt werden (vgl. Abb. 29). Die synthetisierten 1,4-Bis(4-diarylamino-phenylethynyl)benzene **21a,b** und 4,4'-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)biphenyle **22a,b** fallen als schwachgelbe mikrokristalline Pulver an.

Thiophen-enthaltende Verbindungen weisen bemerkenswerte elektronische Eigenschaften wie Lumineszenz<sup>64</sup>, Redoxaktivität<sup>65</sup>, nichtlinear optische Eigenschaften (NLO)<sup>66</sup> und die Fähigkeit des Elektronentransportes<sup>67</sup> auf. Die Kombination von Triarylaminen mit einer

Thiophen-Einheit über Ethinyl-Brücken sollte also zu einer wesentlichen Änderung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften führen. Die Synthese von Vertretern dieser Verbindungsklasse wurde durch die Pd(0)/Cu(I)-katalysierte Umsetzung von 2,1 Äquivalenten der terminal ethinyl-substituierten Triarylamine **12a,b** und **13** mit 2,5-Diodthiophen in Diisopropylamin verwirklicht (vgl. Abb. 29). Die resultierenden 2,5-Bis(4-diphenylaminophenylethinyl)thiophene **19a,b** bzw. das Carbazolderivat **20** stellen gelbe amorphe Festkörper dar.

Die synthetisierten Verbindungen wurden mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden (IR, NMR, MS) umfassend charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die typischen Resonanzsignale für Triarylamin-, 9-Phenylcarbazol-, Phenylen-, Biphenylen- und Thiophen-Einheiten. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen für die Ethinylkohlenstoffe liegen im erwarteten Bereich von 80 - 90 ppm. Wegen der hochsymmetrischen Struktur der Verbindungen weisen die IR-Spektren keine oder eine nur sehr geringe Valenzschwingung bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei den erhaltenen Massenspektren entspricht der Basispeak ausschließlich dem Molpeak. Die UV/VIS-, Fluoreszenz- und Cyclovoltammetrie-Spektren werden im Kap.5 gesondert besprochen.

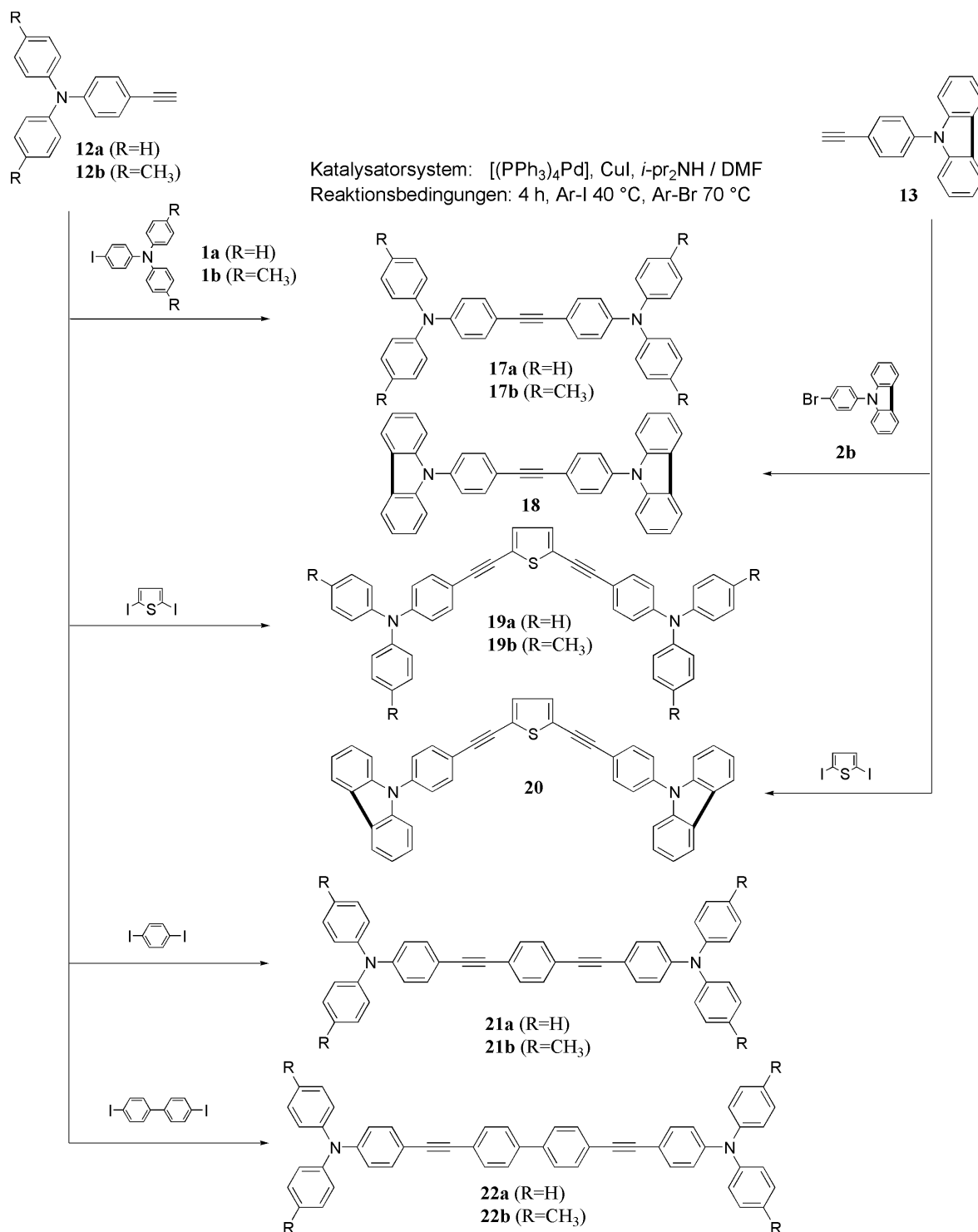


Abb. 32: Darstellung von linearen und gewinkelten Lochleitern

Durch Umkristallisation von **17b** aus 1,2-Dichlorethan konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form schwachgelber Prismen (monokline Raumgruppe  $C 2/c$ ) mit vier Molekülen ( $Z=4$ ) pro Elementarzelle (vgl. auch Abb. 33 und Abb. 34). Die beiden Phenylen-Gruppen der Tolan-Einheit sind um  $56^\circ$  gegeneinander verdreht und sind damit nicht coplanar angeordnet. Betrachtet man das Molekül

von einem Stickstoff zum anderen, ergibt sich eine Abweichung von ca.  $6^\circ$  von der Linearität ( $180^\circ$ ). Die Bindungslänge der Acetylenbrücke beträgt 119,2 pm und ist annähernd identisch mit der von Diphenylacetylen ( $119,1(2) \text{ ppm}^{68}$ ). Die p-Tolyl-Einheiten sind gegenüber den benachbarten Tolan-Phenylen-Segmenten als auch gegeneinander um  $40\text{-}50^\circ$  verdreht.

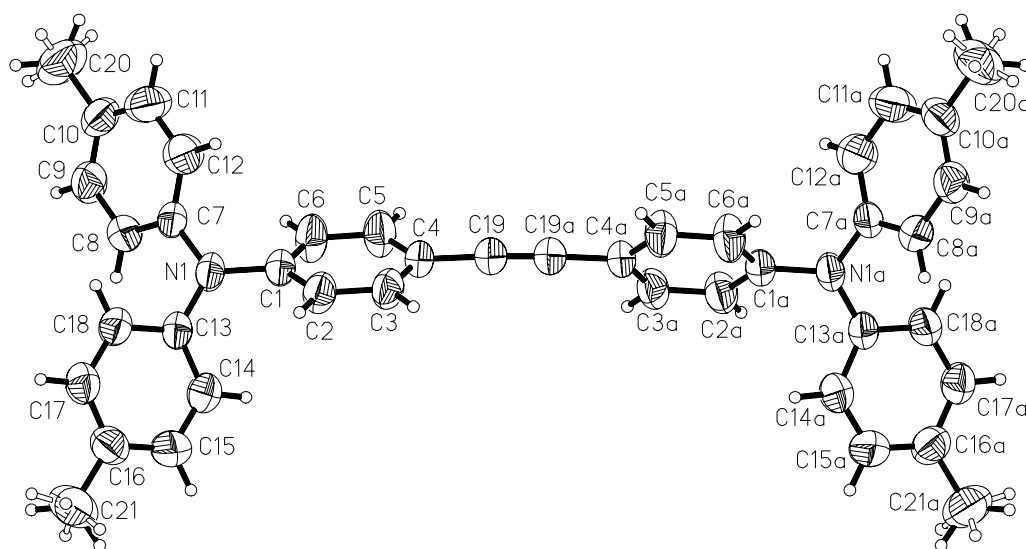


Abb. 33: Molekülstruktur von **17b** mit Atombezeichnung (Auslenkungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit)

Der kleinste Abstand zweier Moleküle beträgt 360 pm zwischen den Atomen C19a und C21. Die Distanz zweier benachbarter N-Atome ist 685 pm.

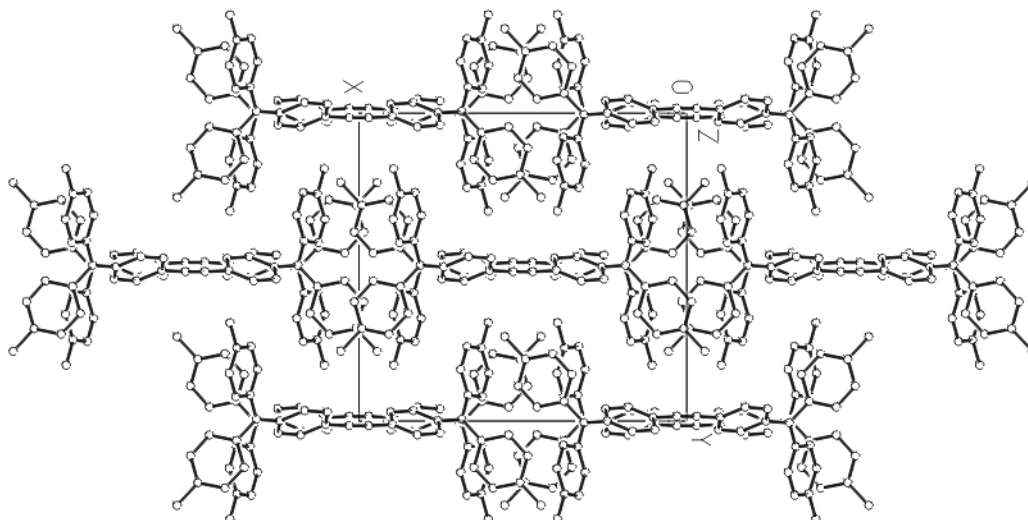


Abb. 34: Kristallstruktur von **17b** in einer Projektion längs z (ohne H-Atome)

Der Erweiterung der Verbindungsklasse **21** um bis zu zwei weiteren Phenylethynyl-Einheiten und die daraus resultierende verdrillte Topologie sollte zur weiteren Verbesserung der festkörperphysikalischen Eigenschaften wie Glastemperatur und thermische Stabilität beitragen. Die erhöhte lineare Konjugation der Verbindungen macht sie zu interessanten Modell-Verbindungen für die Untersuchung optischer und elektronischer Phänomene. Die Synthese der Verbindungen wurde durch Pd(0)/Cu(I)-katalysierte Umsetzung der [4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenyl]diarylamine **16a,b** mit den Bromderivaten **14a,b** und den Iodverbindungen 1,4-Diiodbenzen sowie 4,4'-Diiodbiphenyl realisiert (vgl. Abb. 35). Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen **23a-25b** konnten  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und mit Ausnahme der sehr schwer löslichen Biphenylvertreter **25a,b** auch durch  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie bestätigt werden. Die Verbindungen wurden weiterhin elementaranalytisch und ESI-massenspektroskopisch umfassend charakterisiert. Bei den erhaltenen Massenspektren entspricht der Basispeak dem Molpeak. Bedingt durch die leichte Oxidation am N-Atom wird dieser oft durch schwache Peaks mit halber Molmasse begleitet, die auf zweifach oxidierte Molekülspezies zurückzuführen sind.

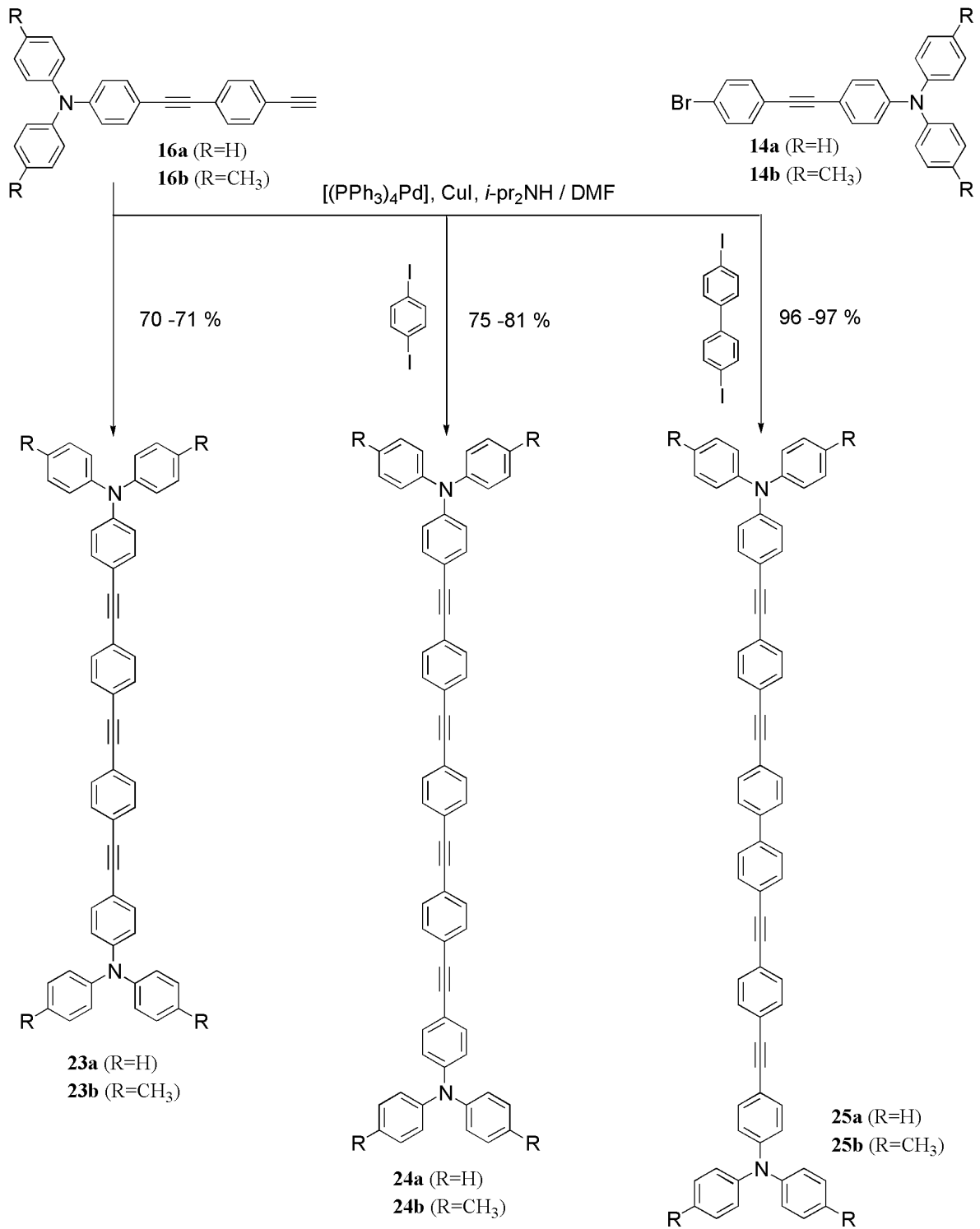


Abb. 35: Darstellung der „erweiterten“ linearen Lochleiter **23a-25b**

#### 4.2.2 Synthese von dendrimeren Lochleitern auf Basis von Aromaten

Als ein die Lebensdauer der OLEDs limitierender Faktor wird die Kristallisation der Lochtransporterschicht angesehen. Durch den elektrischen Widerstand der OLEDs wird ein Teil der zugeführten elektrischen Energie in Wärme umgesetzt. Man schätzt, dass sich bei Betrieb

der Devices die funktionellen organischen Schichten auf 80-100°C erwärmen. Dabei kann es zu einer Kristallisation der Substanzen kommen, was zu einer Zerstörung der Festkörperstruktur und zu Lichtstreuung führt. Das Ziel vieler Arbeitsgruppen richtet sich deshalb darauf, neue lochleitenden Materialien mit verringerter Kristallisationsneigung zu entwickeln.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Erhöhung der Zahl der TPA-Einheiten im Gesamtmolekül zu deutlich verbesserten morphologischen Eigenschaften führt<sup>69</sup>. Es wurde gezeigt, dass radial TPA-substituierte Dendrimere, die sogenannten Starburstmoleküle, im Vergleich zu einfachen linearen Strukturen eine wesentliche geringere Neigung zur Kristallisation aufweisen<sup>70</sup>. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass höhermolekulare TPA-Dendrimere geringere Oxidationspotentiale besitzen als entsprechende niedermolekulare lineare Verbindungen<sup>71</sup>.

In Anlehnung an die bereits mit Erfolg durchgeführten Synthesen der linear und gewinkelt TPA-substituierten Lochleiter **17a-25b** wurde die Übertragbarkeit der terminal TPA-substituierten Precursoren **12a,b** und **13** auf entsprechende radial substituierte Iodarene und Iodtriarylamine untersucht. Die resultierenden acetylenhaltigen Starburst-Moleküle sollten in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Eigenschaften von Lochleitern zu verbesserten festkörperphysikalischen Eigenschaften führen.

Die einfache Durchführung und die sehr guten Ausbeuten der SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung der terminalen Acetylene **12a,b** und **13** mit einem bzw. zwei Brom- oder Iodsubstituenten sollten sich auch auf entsprechende Polyiodarene übertragen lassen. Von einer Untersuchung und einem Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der dabei resultierenden mehrfach Triarylaminoethinyl-substituierten Aromaten waren weitere Informationen über diese neue Substanzklasse zu erwarten. Aus diesem Grunde wurden 1,3,5-Triiodbenzen (**26**), 1,2,4,5-Tetraiodbenzen (**27**) und Hexaiodbenzen (**28**) mit 1,05 Moläquivalenten **12a,b** je Iodsubstituent umgesetzt (vgl. Abb. 36). Erwartungsgemäß führt die Kupplung mit guten Ausbeuten zu den Verbindungen **29a-32**. Die Ausbeuten nehmen allerdings mit der Anzahl der Halogensubstituenten ab. Die Umsetzung von **12a** mit Hexaiodbenzen (**29**) führt zu komplexen nichtauftrennbaren Produktgemischen (dünnschichtchromatographischer Nachweis). Auch bei Verwendung eines 2-fachen Überschusses an **12a** konnte nur ein nichttrennbares Gemisch isoliert werden. Im Falle der Umsetzung von **12b** konnte das gewünschte hexasubstituierte Produkt **33** in 23%iger Ausbeute nur deshalb isoliert werden, weil es nahezu unlöslich in DMF ist. Anfallende Nebenprodukte konnten so einfach aus dem Produktgemisch mittels DMF herausgewaschen

werden. Als ein Nebenprodukt konnte durch fraktionierte Kristallisation aus wenig DMF ein gelber Feststoff isoliert werden, der mit ESI-MS als das fünffach TPA-substituierte Benzen ( $m/z=1525$ ) identifiziert werden konnte. Diese als Konkurrenzreaktion fungierende reduktive Abspaltung des Halogens wurde bereits von NEENAN und WHITESIDES<sup>72</sup> bei der Darstellung von Hexakis(trimethylsilylethynyl)benzen aus Hexaiodbenzen und Trimethylsilylacetylen beobachtet. Sie konnten die Bildung des gewünschten hexaethinylsubstituierten Benzens mit nur 1 %iger Ausbeute beobachten, wohingegen Pentakis(trimethylsilylethynyl)benzen in 10 %iger Ausbeute entstand. Eine Übertragung der von Vollhardt<sup>73</sup> bei der Synthese von Hexakis(trimethylsilylethynyl)benzen aus Hexabrombenzen (27 % Ausbeute) gewählten Reaktionsbedingungen auf die Reaktion war ebenfalls nicht möglich. Den dabei erhaltenen komplizierten Reaktionsgemischen wurde keine Möglichkeit einer chromatographischer Trennung eingeräumt. Weiterhin ergaben dünnschichtchromatographische Untersuchungen keinen Hinweis auf die Bildung des bereits isolierten Produktes **32**.

Mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden (NMR, MS, CH-Analyse) wurden die Verbindungen **29a-32** umfassend charakterisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen nur Signale im Aromatenbereich sowie CH<sub>3</sub>-Resonanzen im Falle der Tolylderivate. Die Signale in o- und p-Position zum Stickstoff sind aufgrund der erhöhten Ladungsdichte hochfeldverschoben. Die Acetylen-substitution egalisiert den Einfluss des (+)M-Effektes in o-Position bezogen auf die Ethinyleinheit bzw. in m-Position bezogen auf das Stickstoffatom der Phenyleneinheit bzw. der Verbrückungseinheit. Die Signale für Protonen des „inneren“ Benzenrings der dreifach und vierfach TPA-Acetylen-substituierten Derivate sind um 0,3-0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben. Bei der vollständig hexasubstituierten Verbindung fehlt dieses Protonensignal. Die Signale des Triarylamino-Segments im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weisen ähnliche Verschiebungen wie die Startacetylene auf. Die beiden Signale der Kohlenstoffatome der jeweiligen Acetylen-Reste sind um ca. 10 ppm tieffeldverschoben. Das Substitutionsmuster wurde eindeutig an den Verschiebungen der zentralen Benzeneinheit identifiziert. Das sechsfach substituierte Derivat weist z.B. nur ein einziges Signal bei ~127 ppm für das innere Benzensegment auf.



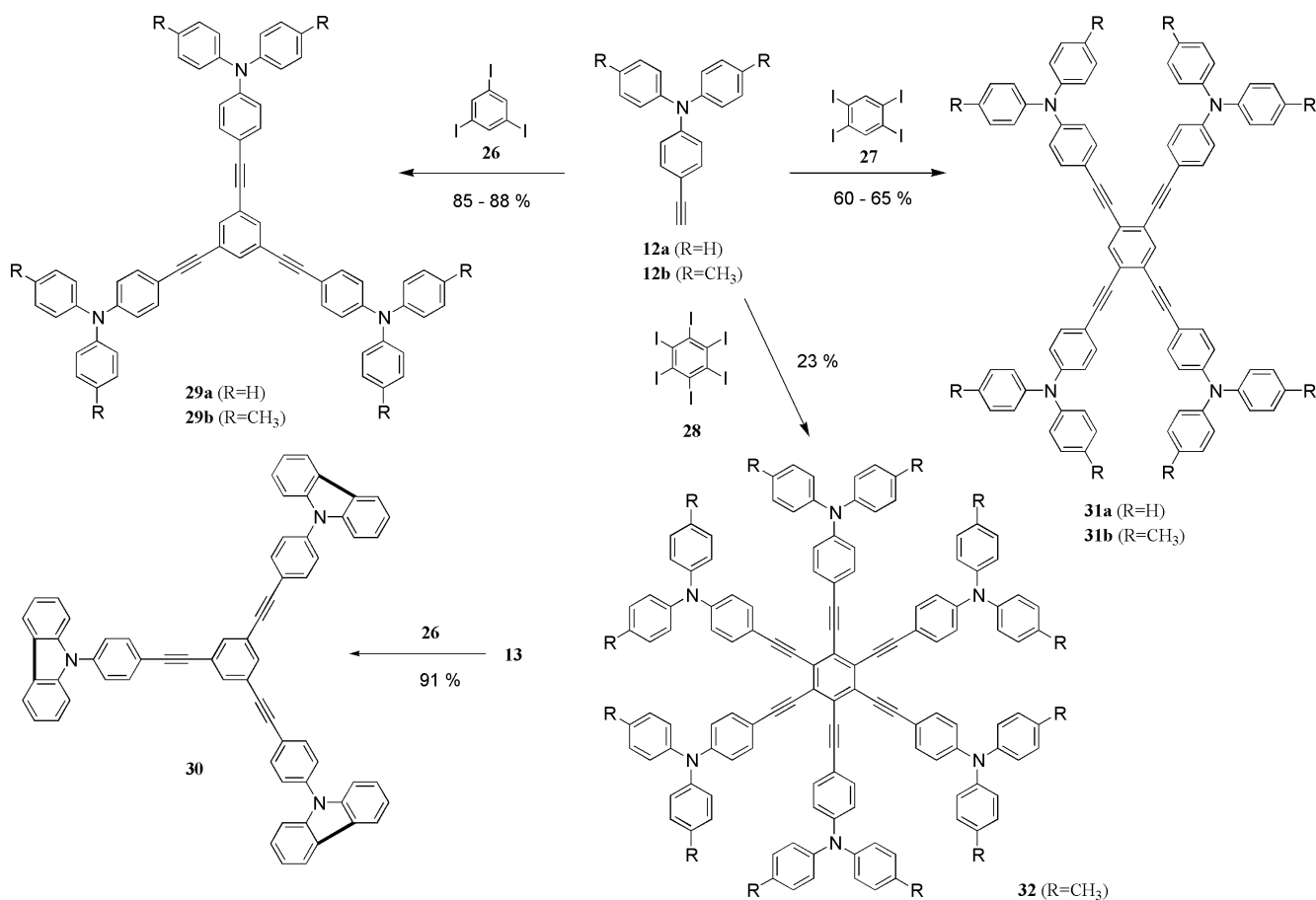


Abb. 36: Darstellung von dendrimeren Lochleitern auf Benzenbasis **29a-32**

#### 4.2.3 Synthese von dendrimeren Lochleitern auf Basis von Triarylaminen und 9-Phenylcarbazol

Durch den Austausch des zentralen starren Benzen-Segments gegen flexible Triarylamino- oder die starren N-Phenylcarbazol-Einheiten sollten sich die morphologischen Eigenschaften noch weiter verbessern lassen. Das Oxidationspotential und die damit verbundene Injektionsbarriere der Löcher in die Transportschicht sollten verringert werden. Durch die Kombination von Triarylamino- und N-Phenylcarbazol-Einheiten anhand der Ausgangssubstrate und der entsprechenden Kopplungsacetylene sollte der Einfluss der Flexibilität an radialen und zentralen Positionen innerhalb des Moleküls untersucht werden.

Bei Verwendung des bisher bewährten Pd(II)/Cu(I)-Katalysatorsystems wurden Tris(4-iodphenyl)amin (**33**) und 9-(4-Iodphenyl)-3,6-diiodcarbazol (**34a**) bzw. 9-(4-Bromphenyl)-3,6-diiodcarbazol (**34b**) mit drei Äquivalenten **13a,b** bzw. **14** gekoppelt (vgl. Abb. 38). Die Halogenverbindungen **34a,b** wurden durch direkte Iodierung von **2a,b** mit dem System NaIO<sub>3</sub>/I<sub>2</sub> in Eisessig synthetisiert (vgl. Abb. 37).

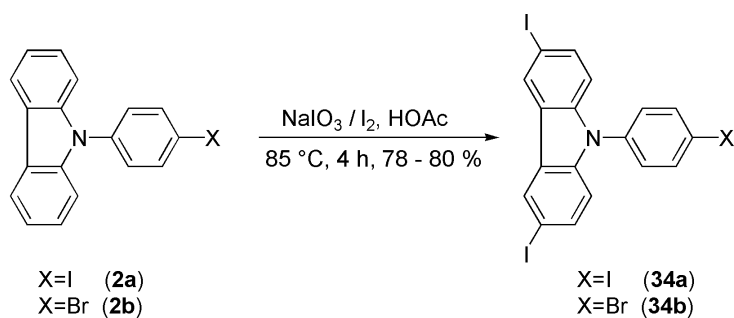


Abb. 37: Synthese der Iod(Brom)-Vorstufen **34a,b**

Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden konnten die Verbindungen **35a-38** in guten Ausbeuten von 78-96 % erhalten werden.

Mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden (NMR, MS) wurden die Verbindungen **35a-38** umfassend charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beweisen die Struktur von **35a-38** und zeigen die typischen Resonanzsignale für diese Verbindungsklasse.

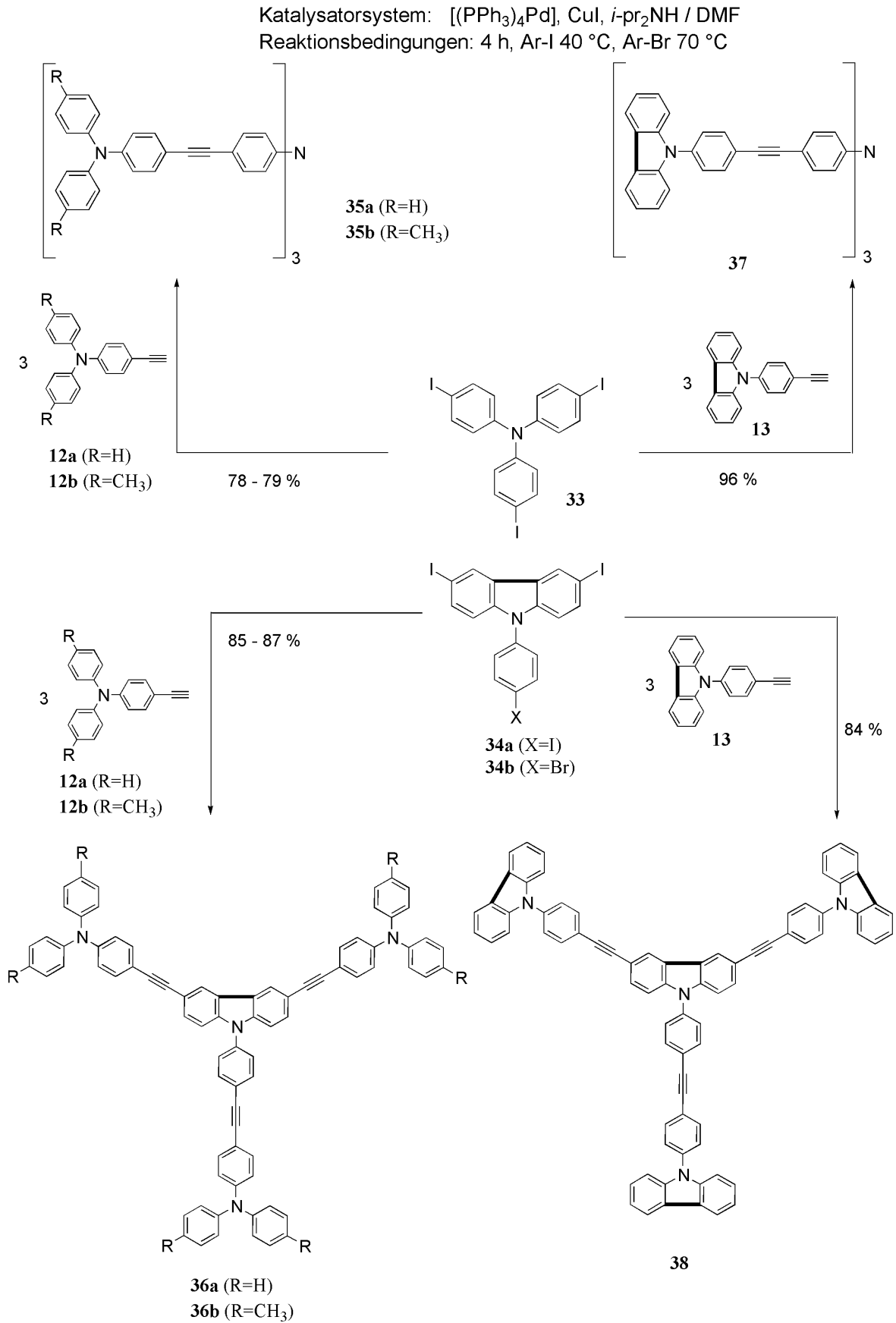


Abb. 38: Darstellung von dendrimeren Lochleitern auf TPA-Basis

#### 4.2.4 Synthese von dendrimeren Lochleitern durch Trimerisierungen und Cycloadditionen

Die Bildung von Benzen und höheren Aromaten durch Thermolyse von Acetylen ist schon seit 1867 bekannt<sup>74</sup>. Seit den Pionierarbeiten von REPPE<sup>75</sup> haben sich übergangsmetallkatalysierte Cyclotrimerisierungen von Alkinen zu einer leistungsfähigen Methode für die Synthese hochsubstituierter und/oder hochfunktionalisierter Benzolderivate entwickelt. Durch katalytische und photochemische Methoden, die insbesondere zu Trimerisierungen der Alkine zu Benzenen führen<sup>76</sup>, stehen heute selektive, unter moderaten Reaktionsbedingungen ablaufende Reaktionen zur Verfügung. Die zur Herstellung von substituierten Benzolderivaten verwendeten Katalysatoren enthalten üblicherweise komplexe Kobalt- oder Nickelverbindungen, die mit moderater bis hoher Regioselektivität zu 1,2,4- und 1,3,5-substituierten Benzenen führen. Kobaltverbindungen scheinen die Bildung von 1,2,4-substituierten Aromaten zu begünstigen. Im Gegensatz dazu führen Nickelkomplexe sehr oft zu Gemischen aus 1,2,4- und 1,3,5-substituierten Benzenen. Der Mechanismus dieser sehr nützlichen [2+2+2] Addition ist aber weit weniger gut verstanden als die zahlreichen Anwendungsbeispiele vermuten lassen. In der Literatur werden zwei alternative Mechanismen kontrovers diskutiert. Die zentrale Frage ist, ob die Cyclotrimerisierung über die Insertion des Alkins in die intermediären Metallacyclopentadiene unter Bildung von Metallacycloheptatrienen oder über eine [4+2] Diels-Alder-Reaktion über Metallanorbornadiene abläuft (vgl. Abb. 39). Nach Quantenmechanischen Rechnungen am Beispiel von  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  als Katalysator scheint auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie der zweite mögliche Mechanismus der wahrscheinlichere zu sein<sup>77</sup>.

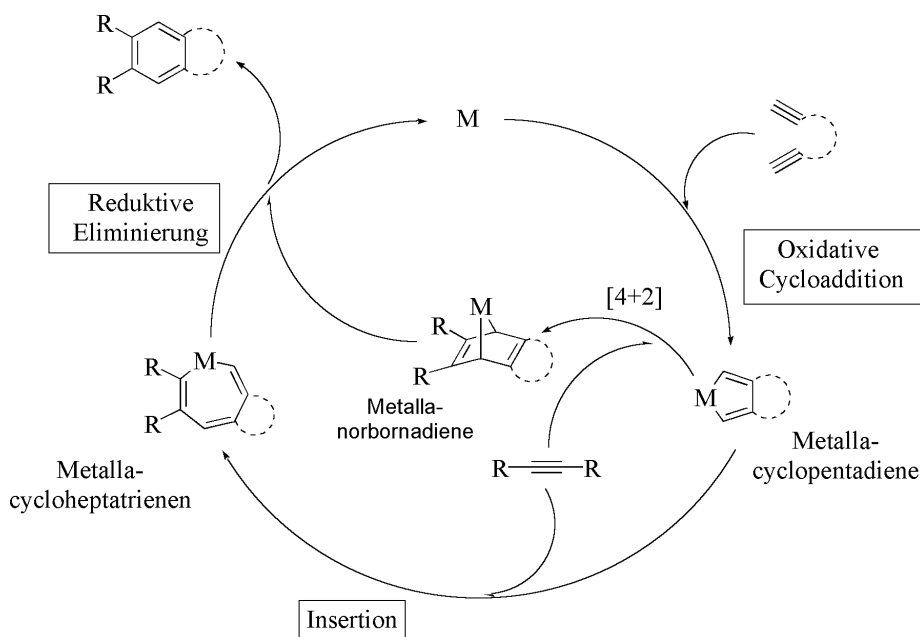


Abb. 39: Reaktionsmechanismus der [2+2+2] Cycloaddition von Diinen mit Alkinen

Die PAUSON-KHAND-Reaktionen gelten inzwischen als „Klassiker“ der übergangsmetallvermittelten Cycloadditionen<sup>78</sup>. Dabei werden Alkine mit Alkenen und Kohlenmonoxid über eine [2+2+1] Cycloaddition zu Cyclopentenonen umgesetzt. Die Reaktion wird durch Dicobaltoctacarbonyl  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  vermittelt.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde bereits bei der Cyclotrimerisierung von symmetrisch substituierten Tolanen als Katalysator erfolgreich eingesetzt. Die dabei resultierenden hexasubstituierten Benzene wurden von der Firma Kodak bereits in Modeldisplays eingesetzt und als gute Lochleiter mit hohen Glasübergangstemperaturen charakterisiert<sup>79</sup>. Durch  $\text{Co}^0$ -vermittelte Reaktionen sollte versucht werden, einheitliche dreifach- und sechsfach-Triarylamino- bzw. N-Phenylcarbazol-substituierte Benzene zu synthetisieren.

Zur Synthese der oben aufgeführten Strukturen wurden als erstes die Precursor-Acetylene **12a,b** und **13** mit 10 Mol% Dicobaltoctacarbonyl in 1,4-Dioxan 30 Stunden erhitzt (vgl. Abb. 40). Nach dieser Zeit konnte dünn-schichtchromatographisch durch den Vergleich mit einer authentischen Probe kein Ausgangsstoff mehr nachgewiesen werden. Ausschließlich ein blau fluoreszierendes neues Produkt wurde detektiert. Die Isolierung der Produkte erfolgt durch Ausfällung mit Methanol und anschließende säulenchromatographische Feinreinigung. Die erhaltenen Verbindungen wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht. Es konnte der Beweis erbracht werden, dass es sich bei den isolierten Verbindungen ausschließlich um die in 1,2,4-Position substituierten Trimerisierungsprodukte **39a,b** und **40** handelt.

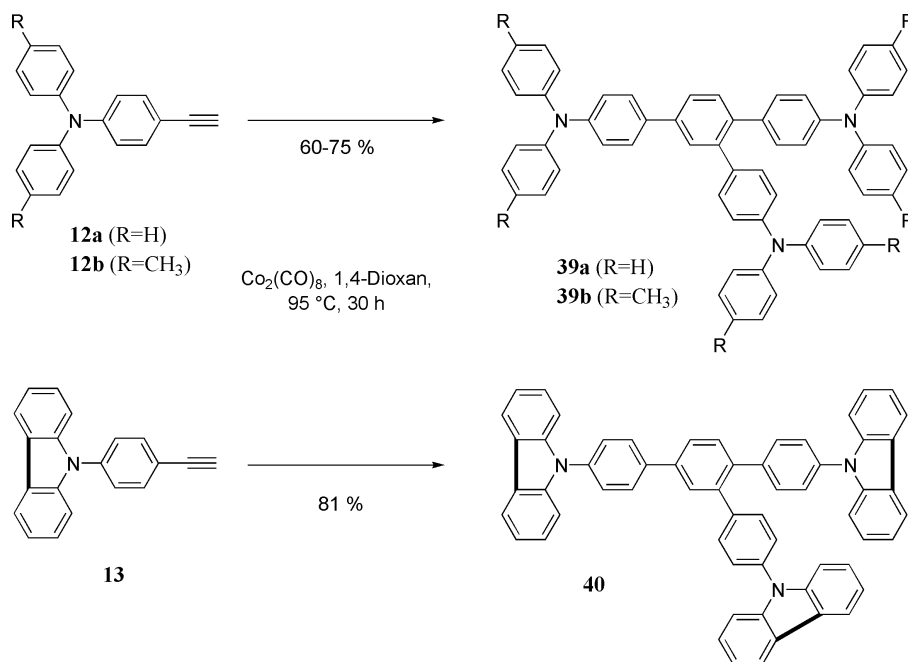


Abb. 40: Darstellung der 1,2,4-Tris(4-diarylamino)benzene und von 1,2,4-Tris(4-carbazol-9-ylphenyl)benzen

Dieser Sachverhalt wird durch das NMR-Spektrum von **39b** deutlich. Das  $^1\text{H}$ -NMR von **39b** weist zwei verschiedene Resonanzsignale für die Methylgruppen mit einem Integralverhältnis von 2:1 auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (siehe Abb. 41) von **39b** erscheinen drei unterschiedliche Resonanzen mit sehr geringen Verschiebungsdifferenzen für die Methyl-Kohlenstoffe. Drei quartäre  $^{13}\text{C}$ -Signale für den „inneren“ Benzenring untermauern die unsymmetrische Struktur des Benzenderivates.

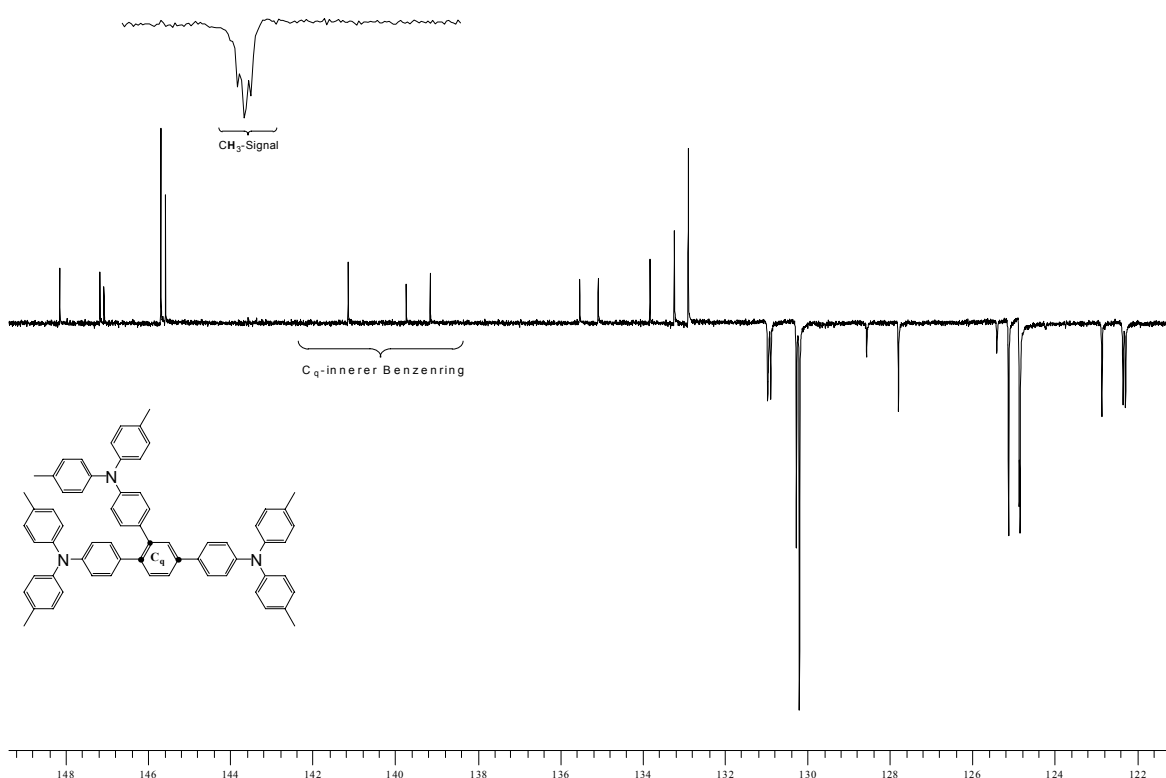


Abb. 41:  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR-Spektrum von **39b**

In Analogie wurde die Cyclotrimerisierung der Tolane **17a,b** und **18** unter den gleichen Bedingungen untersucht. Wegen des sterisch höheren Anspruchs wurden längere Reaktionszeiten für die Umsetzung erwartet. Das wurde nicht beobachtet. Die sechsfach Triaryl-amino- und N-Phenylcarbazol-substituierten Benzene **41a,b** und **42** wurden unter den bereits beschriebenen Bedingungen in guten Ausbeuten isoliert (vgl. Abb. 42).

Mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden (NMR, MS) wurden die Verbindungen umfassend charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beweisen die Struktur von **41a,b** und **42** und zeigen die für diese Verbindungsklasse typischen Resonanzsignale. Exemplarisch für diese Verbindungsklasse zeigt Verbindung **41b** neben dem Signal für die Methylprotonen erwartungsgemäß nur vier Dubletts für die Triphenylaminoprotonen. Die Anzahl der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen ist wegen der hohen Symmetrie des Moleküls auf zehn begrenzt. Für die zentrale Benzen-Einheit wurde erwartungsgemäß nur ein Signal bei  $\sim 140$  ppm gefunden. Bei den erhaltenen ESI-Massenspektren entspricht der Basispeak bedingt durch die große Anzahl und der damit möglichen mehrfachen Oxidierbarkeit der Triarylaminogruppen nur  $\text{M}^{2+}$ . Der Molpeak  $\text{M}^+$  dagegen wurde nur mit einer Intensität von 30-40 % gefunden.

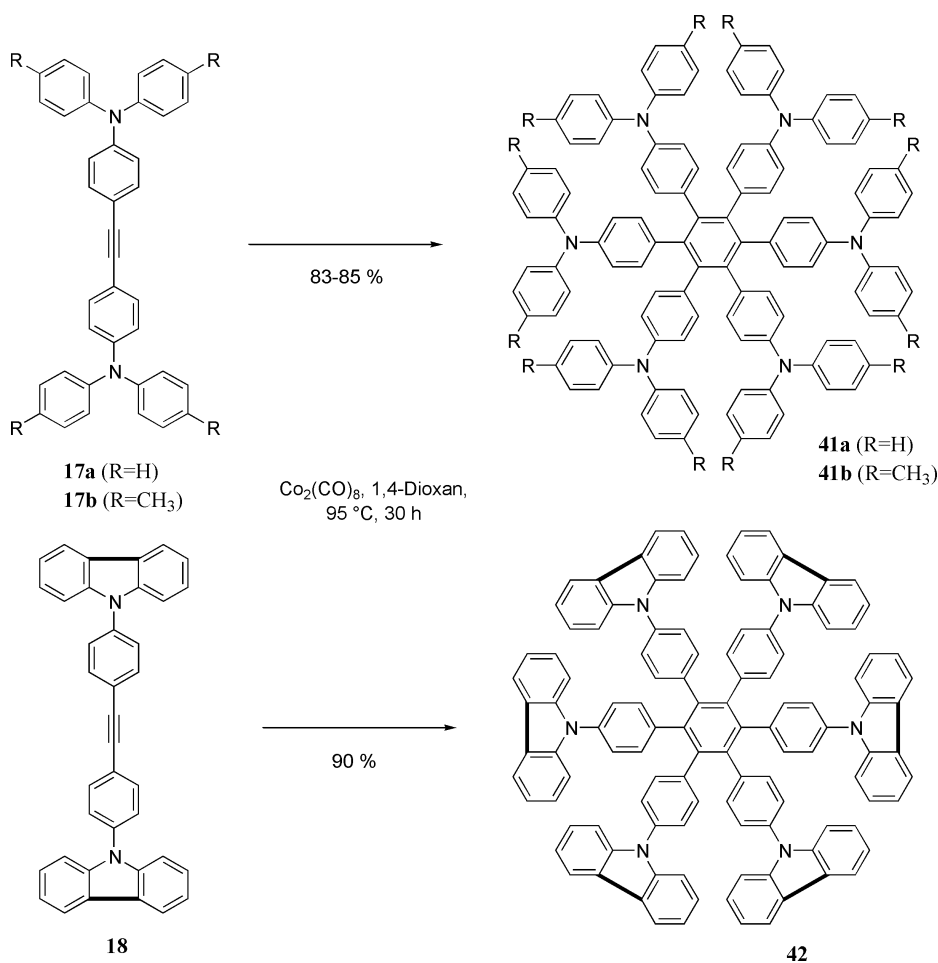


Abb. 42: Darstellung der Hexakis(4-diarylaminophenyl)benzene **41a,b** und von Hexakis(4-carbazol-9-ylphenyl)benzen (**42**)

Nicht nur die Alkin-Trimerisierung, sondern auch die Cyclisierung von Diinen mit Chalkogenen<sup>80</sup>, Nitrilen<sup>81</sup>, Aziden<sup>82</sup> und Kohlenmonoxid<sup>81</sup> (Diin-Reaktion) zu Carbo- und Heterocyclen wurde zugänglich gemacht (vgl. auch Abb. 43). Besonders hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von E. Müller et al.<sup>81</sup>, der in zahlreichen Publikationen die Effizienz der Rhodium(I)-vermittelten [2+2+2]-Cycloadditionen für die Synthese unterschiedlicher oligocyclischer Systeme aufzeigte. Der Wilkinson-Katalysator, das Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid [Rh(PPh)<sub>3</sub>Cl], hat sich als besonders aktiv für diese Methode erwiesen. Aus den Untersuchungen wurde auch klar, dass ein intramolekularer Ringschluss nur dann möglich ist, wenn der Abstand der Diin-C-Atome a und c (siehe Abb. 43) nicht größer als ~3,4 Å ist. Die reaktiven Rhodium-Intermediate wurden durch Reaktion der Diine in Lösungsmitteln wie Benzol bzw. Toluol unter inerten Bedingungen zu den entsprechenden Rhoda(I)cyclen (Rhodole) umgesetzt. Auch die Bildung von  $\pi$ -Cyclobutadien-rhodium(I)-Komplexen allein oder gemeinsam mit Rhodolen wurde bereits beobachtet und ist vom sterischen Einfluss der Substituenten abhängig<sup>83</sup>.

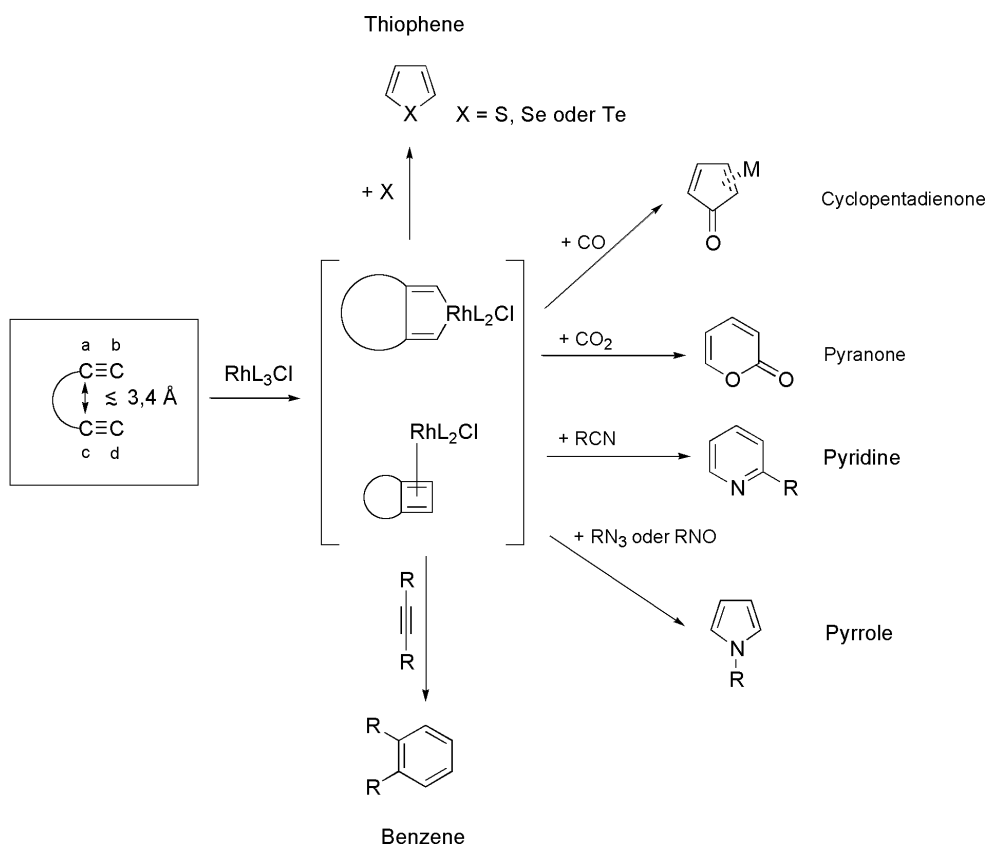


Abb. 43: Beispiele für [2+2+2] Cycloadditionen von Diinen



An geeigneten Diin-Substraten sollte die universelle Anwendbarkeit der Übergangsmetallkomplex-vermittelten [2+2+2] Cycloaddition bei Trimerisierungsreaktionen mit Tolanderivaten und durch Insertion von Chalkogenen untersucht werden. Als Diine mit günstigen sterischen Voraussetzungen wurden in 1,8- und in 1,4,5,8-Position Triarylaminoethinyl-substituierte Naphthalene angesehen. Analog zu den durchgeführten Alkinylierungen (s. Kap. 4.2.1) wurde 1,8-Diidonaphthalen (**43**) und 1,5-Dibromo-4,8-diido-naphthalen (**45**) mit 2,1 bzw. 4,2 Äquivalenten **12a,b** bei Verwendung des bewährten Pd(0)/Cu(I)-Katalysatorsystems in Diisopropylamin unter Inertgasatmosphäre umgesetzt. Erwartungsgemäß wurden durch die Reaktion von **12a,b** mit 1,8-Diidonaphthalen (**43**) nach 4 Stunden bei 40 °C die zweifach TPA-ethinylierten Derivate (**44a,b**) in guten Ausbeuten erhalten (vgl. Abb. 44).

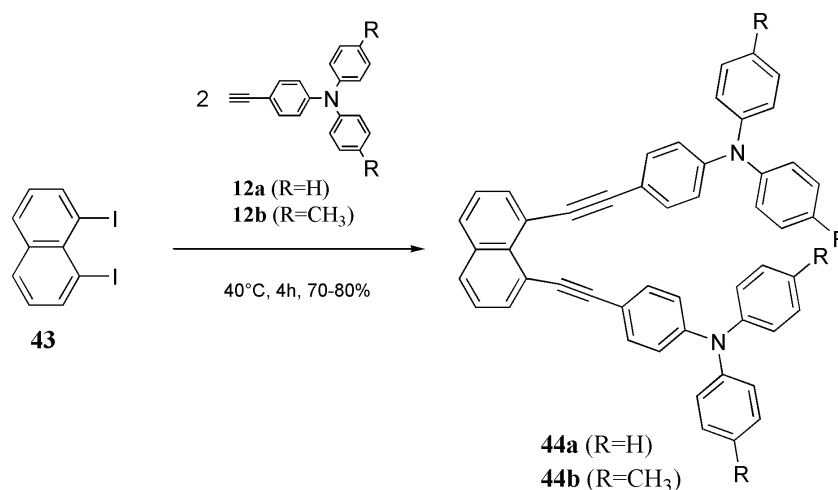


Abb. 44: Darstellung von 1,8-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)naphthalenen **44a,b**

Die Umsetzung von 1,5-Dibrom-4,8-diidonaphthalen (**45**) mit **12b** führte dagegen nicht zu der entsprechenden vierfach TPA-acetylen-substituierten Verbindung (vgl. Abb. 45). Nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen der Reaktionsgemische wurden unabhängig von der gewählten Temperatur und Reaktionszeit jeweils ein gelber und ein orangefarbener Produktfleck detektiert. Beide Verbindungen konnten durch zweifache säulenchromatographische Auftrennung isoliert werden. NMR-spektroskopischen Untersuchungen beweisen, dass es sich bei beiden Verbindungen nicht um das gewünschte 1,4,5,8-Tetrakis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)naphthalen **46** handelt (vgl. Abb. 45). Im Reaktionsverlauf wird das Produkt wahrscheinlich gebildet, stabilisiert sich aber durch eine intramolekulare - wahrscheinlich thermische - Cycloaddition. Das resultierende zweifach Diphenylamino- und TPA-acetylen-substituierte 7-Phenylbenzo[k]fluoranthene **47** wurde <sup>1</sup>H-

und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen. Im ESI-Massenspektrum entspricht das Hauptsignal dem Molpeak ( $m/z = 1309$ ), begleitet von einem starken Signal mit halber Molmasse, das Biskationen zuzuschreiben ist. Durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die tieffeldverschobenen Protonen des Benzo[*k*]fluoranthenes eindeutig nachweisbar. Drei verschiedene Resonanzen wurden für die Methylgruppen mit den Intensitäten von 1:1:2 gefunden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR wurden 8 verschiedene Signale im Bereich von 148-145 ppm für quartäre Triarylaminkohlenstoffe  $\text{N}-\text{C}_q$  und zwei Paare für die Ethynylkohlenstoffe bei 98 und 89 ppm gefunden. Dem anderen Hauptprodukt wurde mit Hilfe eines ESI-Massenspektrums und durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen das in 1,4,5-Position TPA-acetylen-substituierte Produkt **48** zugewiesen. Diese als Konkurrenzreaktion fungierende reduktive Abspaltung des Halogens wurde bereits bei Ethinylierungen des Hexaiodbenzens beobachtet und in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

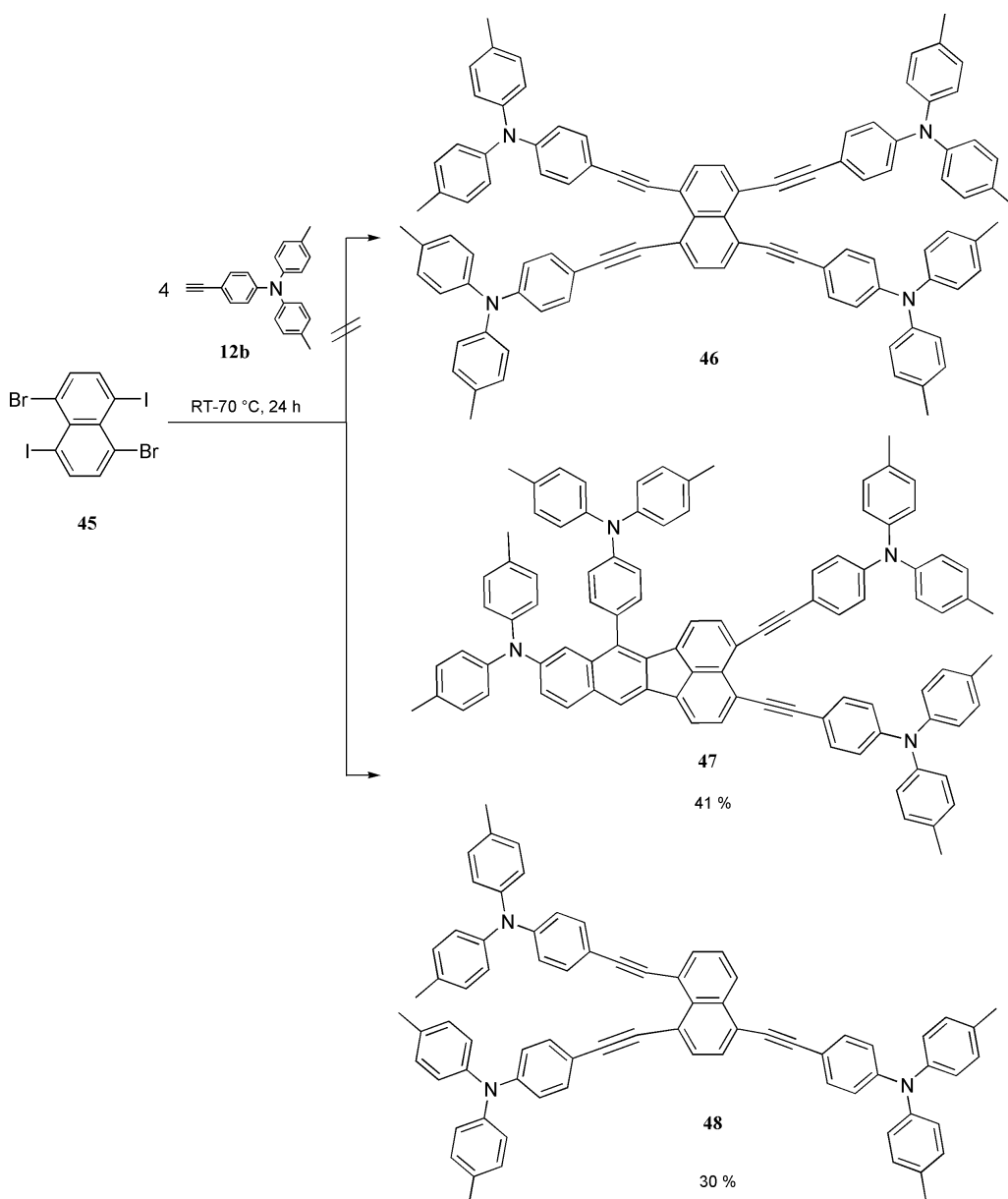


Abb. 45: Umsetzung von **45** mit **12b**

Durch Umkristallisation von **44a** in DMF und langsame Abkühlung der Lösung konnten geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form orangefarbener Prismen (trikline Raumgruppe P1) mit zwei Molekülen ( $Z=2$ ) pro Elementarzelle. Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung beträgt 1,19 Å und ist somit annähernd identisch mit der im Diphenylacetylen (119,1(2) pm)<sup>68</sup> bzw. Acetylen (117,7 pm)<sup>84</sup>. Die Bindungswinkel entlang der Acetylenbrücken liegen zwischen 173.7° und 176.2° und weichen damit von 180° ab. Die TPA-Acetyleneinheiten werden um 3,2° bzw. 4,48° horizontal (z.B. Torsionswinkel C21a-C26-C21b-N1b) und 7,6° und 3,5° vertikal (z.B. Bindungswinkel C26-C21b-N1b) aus der Naphthalenebene geschoben. Die verbrückende Phenyleinheiten sind bezogen auf die Naphthalenebene um ca. 80° verdreht. Die Bindungslängen innerhalb des aromatischen Grundgerüsts von **44a** sind gegenüber den Bindungen im Naphthalen<sup>85</sup> leicht verändert. Besonders auffällig ist die Aufweitung der C25-C26 Bindung um 4,3 pm und die Stauchung der Bindungen C23a,b-C24a,b und C24a,b-C25 um 2,4 und 1,7 pm (vgl. Abb. 49).

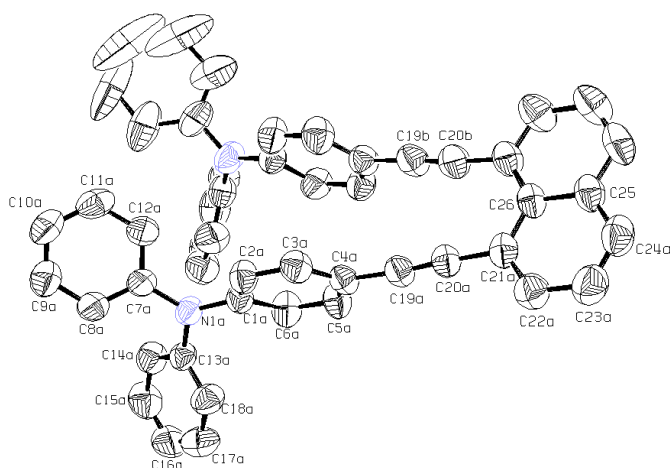


Abb. 46: Molekülstruktur von **44a** mit Atombezeichnung (Auslenkungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome)

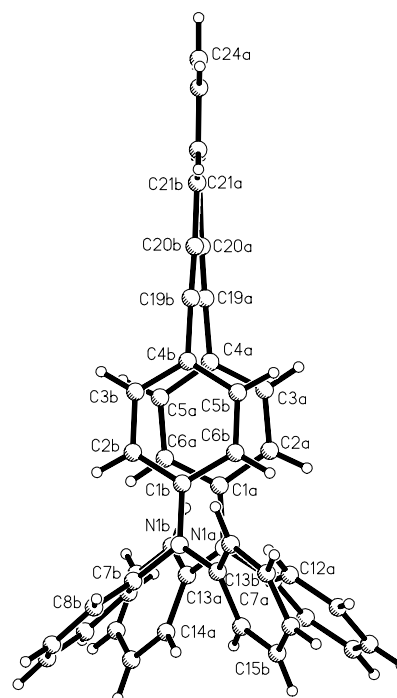


Abb. 47: Molekülstruktur, von **44a** projiziert auf die Ausgleichsebene durch die 10 Atome C21a,b-C26 und anschließend um 90° um die Vertikale (entspricht etwa der Richtung der Bindung C25-C26) gedreht

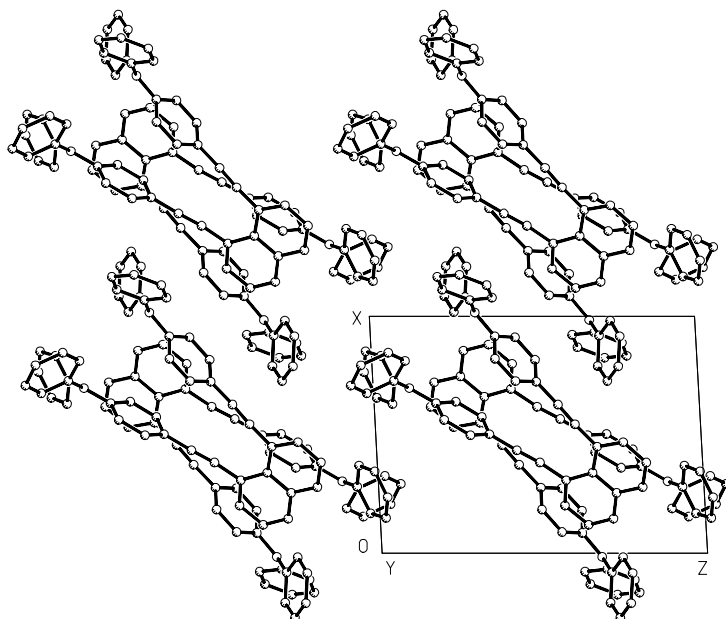


Abb. 48: Kristallstruktur von **44a** in einer Projektion längs y (ohne H-Atome)

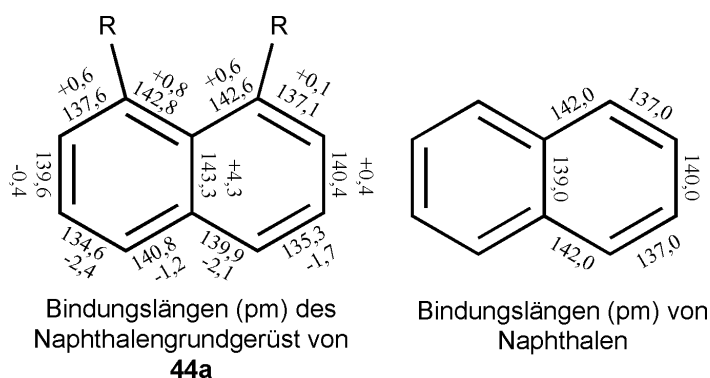


Abb. 49: Vergleich der Bindungslängen im Naphthalenmolekül und des Naphthalengrundgerüsts von **44a**

Auch andere Naphthalene, die in 1,8-Position substituiert sind, zeigen unabhängig von der Art des Substituenten vergleichbare Bindungsabstände<sup>86</sup> innerhalb des Naphthalensegments, so dass das beobachtete Phänomen nicht weiter diskutiert wird.

Der Abstand der Acetylenkohlenstoffe C20a und C20b erfüllt mit 2,8 Å das oben beschriebene Kriterium für die Bildung der Rhodolzwischenstufen von maximal 3,4 Å.

Im Rahmen der Untersuchungen musste als erstes die Reaktivität der als Diene fungierenden 1,8-Bis(4-diarylamino-phenylethynyl)naphthalene **44a,b** gegenüber Rhodium(I)-Komplexen untersucht werden. In Anlehnung an die von E. Müller et al.<sup>81</sup> durchgeführte Reaktion von 1,8-Bis-phenylethynyl-naphthalen mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid wurde **44a** und **44b** mit dem Wilkinson-Katalysator in absolutem Toluol bei 80°C unter Argonatmosphäre umgesetzt (vgl. Abb. 50). Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 Stunden (DC-

Kontrolle) wurden so die Rhodole **50a,b** als grünbraune Komplexlösungen erhalten. Die Farbe der Komplexlösungen lässt den Schluss zu, dass die Rhodiumkomplexe als Rhodacyclopentadiene vorliegen, da Cyclobutadien-rhodium(I)-Komplexe eine tiefrote Farbe aufweisen. Die Vermutung ist aber nur über eine Röntgenstrukturanalyse der Komplexe eindeutig nachweisbar.

Versuche, das durch SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kupplung von 2,1 Äquivalenten **12b** mit 1,2-Diiodbenzen dargestellte 1,4-Bis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)benzen **49** durch Umsetzung mit  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  unter den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen zu dem entsprechenden Rhodabenzocyclohepten **51** zu komplexieren scheiterten (vgl. Abb. 51). Das Edukt **49** konnte vollständig zurückgewonnen werden. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $110^\circ\text{C}$  führte zu keiner Reaktion. Bei Umsetzungen der tetraalkinylierten Derivate **31a,b** unter analogen Reaktionsbedingungen konnten gleichfalls nur die Edukte zurückgewonnen werden. Die Erhöhung der TPA-Ethinyleinheiten im Molekül führt offensichtlich auch nicht zu der erwünschten Zusammenrückung der Diin-C-Atome in den Bereich  $< 3,4 \text{ \AA}$ .

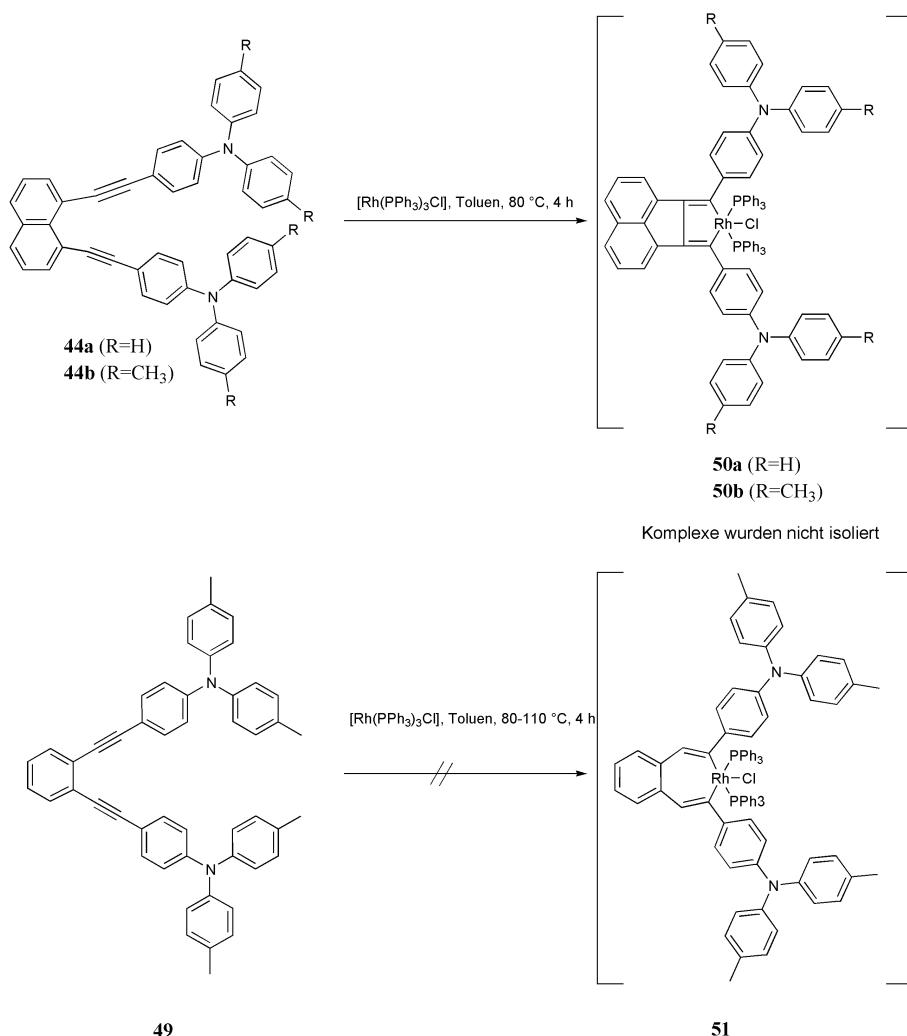


Abb. 50: Synthese der Chloro-[1,8-bis(4-diarylaminoethynyl)-naphthalen]-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)-Komplexe **51a,b**

Im Folgenden konnten daher nur Diin-Reaktionen der Rhodiumkomplexe **50a,b** untersucht werden. Für die Versuche wurden die Komplexe **50a,b** als Lösung in Toluol frisch hergestellt und anschließend direkt mit verschiedenen Alkinen und Chalkogenen umgesetzt.

STAAB und IPATSCHKI<sup>87</sup> untersuchten 1970, ob sich zwei eng benachbarten Dreifachbindungen durch Komplexbildung ein Cyclobutadien-Charakter aufzwingen lässt. Dazu setzten sie 1,8-Bisphenylethinylnaphthalen mit 10 Äquivalenten Eisenpentacarbonyl in Petrolether bei 150 °C (geschlossenes Rohr) um. Tatsächlich ergaben die Umsetzungen aber nicht die Cyclobutadien-eisen-tricarbonyle, sondern in guten Ausbeuten Cyclopentadienon-eisen-tricarbonyle, also eine CO-Einschiebung unter gleichzeitiger Verknüpfung zwischen den Dreifachbindungen. Solche Umsetzungen bilden darum einen einfachen Zugang zu stabilen Cyclopentadienon (Cyclon)-Systemen, der nur durch die drastischen Reaktionsbedingungen limitiert wird.

Cyclone spielen als klassische Synthesebausteine beim Aufbau von Polyaromaten eine wichtige Rolle. Schon 1934 konnte Dilthey und Mitarbeiter<sup>88</sup> Tetraphenylcyclopentadienon und Tolan in einer DIELS-ALDER-Reaktion ([2+4]-Cycloaddition) zu Hexaphenylbenzen umsetzen. Auch der Aufbau von linearen Polyphenylen ( $M > 40000$  g/mol) durch [2+4]-Cycloadditionen von z.B. 1,4-Diethinylbenzol und geeigneten Bis(cyclopentadienonen) ist bekannt<sup>89</sup>. Die Substanzklasse der Tetraaryl- bzw. Tetraphenyl-substituierten Cyclopentadienone (Tetracyclone) wurde in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Müllen et al.<sup>90</sup> aktuell, der hyperverzweigte Polyphenylene aus funktionellen Cyclopentadienonen und Acetylenen aufbaute. Durch Cyclodehydrierung der Phenylen-Dendrimere entstehen „Graphitabschnitte“, die sich als Fotoleiter mit sehr großen Ladungsmobilitäten ( $0,13 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ )<sup>91</sup> auszeichnen.

Triaryl-amino-substituierte Cyclopentadienone vom Typ **53** sollten daher ebenso wie die Rhodole **50a,b** geeignete Synthone für den Aufbau von lochleitenden TPA-Aromaten sein.

Für einen einfachen Zugang zu Cyclopentadienonen wurden die 1,8-Bis(4-diarylaminophenylethynyl)naphthalene **44a,b** mit äquimolaren Mengen Dicobaltoctacarbonyl in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre umgesetzt (vgl. Abb. 51). Bereits nach 12 Stunden konnte dünnschichtchromatographisch kein Ausgangs-Diin **44a,b** detektiert werden. Im Reaktionsverlauf bildeten sich intensiv grünbraun gefärbte Lösungen bzw. Suspensionen. Nach Ausfällen mit Petrolether wurde ein dunkelbrauner luftstabiler Feststoff isoliert, der sich unter Zersetzung mit dunkelgrüner Farbe in Dichlormethan oder

Dichlorbenzol löst. IR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass der Feststoff ein Cyclopentadienon-cobaltcarbonyl-Komplex (**52a,b**) darstellt. Die IR-Spektren zeigen mindestens 6 CO Banden in den Bereichen 1620-1650, 1860-1870 und 2010-2080  $\text{cm}^{-1}$ . Die eindeutige Struktur der Cobaltkomplexe **52a,b** wurde aber nicht aufgeklärt. Auch ESI-massenspektroskopische Untersuchungen führten wegen der Instabilität der Substanzen in Lösung zu keinem Ergebnis. Den erhaltenen Hauptfragmenten konnten mit Ausnahme der „dekomplexierten“ Cyclopentadienone **53a,b** keine Struktur zugeordnet werden.

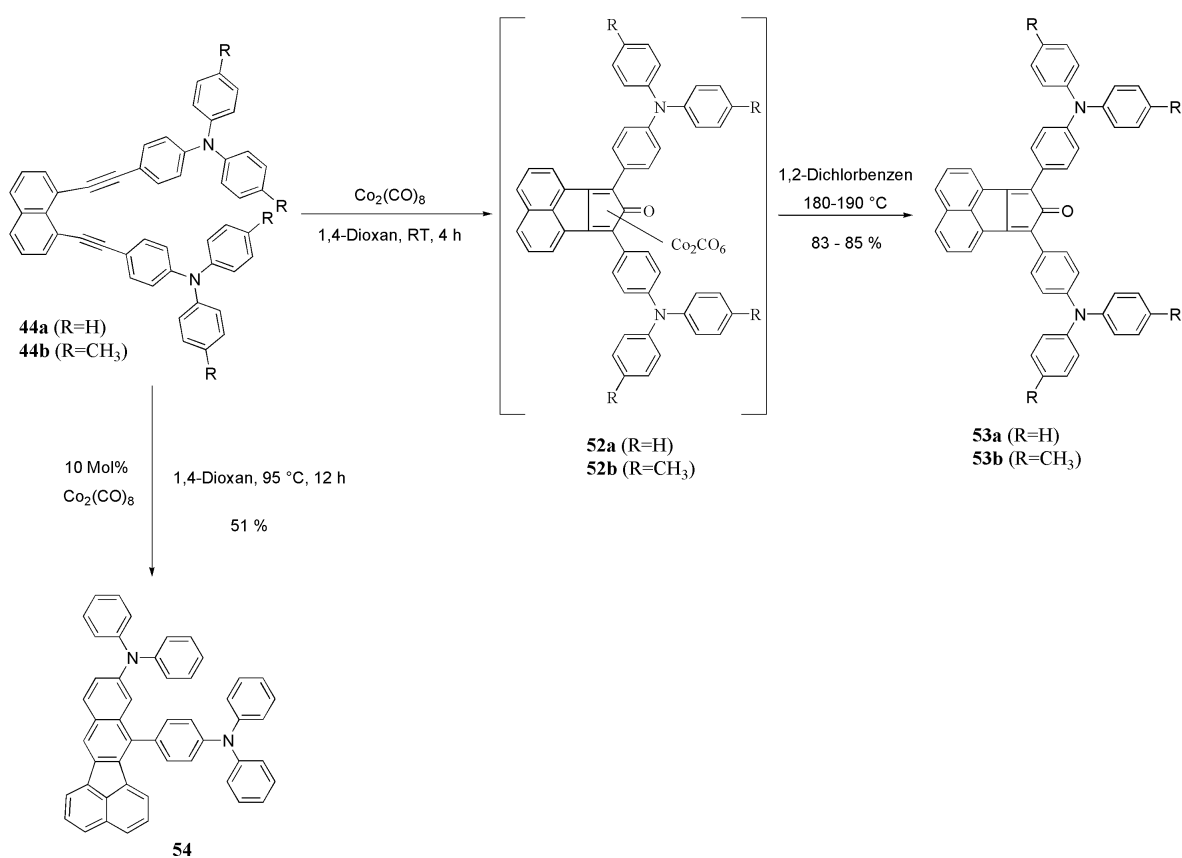
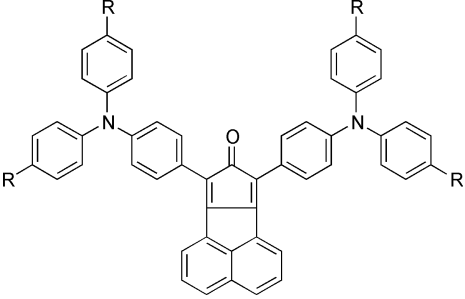


Abb. 51: Darstellung des 7,9-Bis(4-diphenylaminophenyl)-cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one **53a,b** und von **54**

Zur Synthese der dekomplexierten 7,9-Bis(4-diarylamino)phenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one **53a,b** wurden die Verbindungen **52a,b** bei 180 °C in 1,2-Dichlorbenzol gelöst und die unlöslichen anorganischen Rückstände heiß abfiltriert. Nach Abkühlung der Lösungen fallen die Tetracyclone **53a,b** als feinkristalline dunkelgrüne Feststoffe an (vgl. Abb. 47).

Die 7,9-Bis(4-diarylamino)phenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one **53a,b** stellen grünschwarze metallisch glänzende Verbindungen dar, deren Dichlormethanolösungen im UV-Bereich bei ~300 nm und im sichtbaren Bereich mit einer Bande bei ~440 nm und wenig

intensiven Maxima ( $n \rightarrow \pi^*$  Übergang) bei 656 nm (**53a**) und 673 nm (**53b**) absorbieren. Die Dichlormethanolösungen der Verbindungen zeigen erwartungsgemäß, bedingt durch Schweratomeffekte der Carbonyl-Gruppe, keine Fluoreszenz<sup>92</sup>.

				
	R	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi, \lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>53a</b>	H	656 (3,40)	-	-
<b>53b</b>	CH <sub>3</sub>	673 (3,37)	-	-

Tab. 5: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **60a,b**

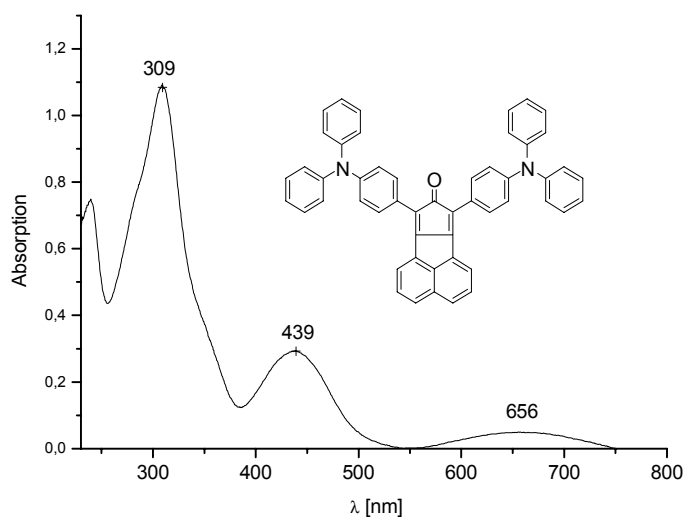


Abb. 52: UV/VIS-Spektrum **53a**

Mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Methoden (IR, NMR, MS) konnten die Verbindungen umfassend charakterisiert werden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen beweisen die Struktur von **53a,b** und zeigen die für diese Verbindungsklasse typischen Resonanzsignale. Die IR-Spektren weisen die charakteristischen Carbonyl-Valenzschwingungen<sup>87</sup> für tetraarylsubstituierte Cyclopentadienone bei ca.  $\tilde{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$



auf. Die Verbindungen wurden weiterhin elementaranalytisch und ESI-massenspektroskopisch korrekt charakterisiert. Bei den erhaltenen Massenspektren wurde ausschließlich der Molpeak beobachtet.

Durch Umsetzung des in 1,8-Position bisethinylierten Naphthalens **44a** mit katalytischen Mengen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  unter den bereits beschriebenen Trimerisierungsbedingungen sollte geprüft werden, ob definierte und einheitliche Diarylamino-substituierte Cyclisierungsprodukte gebildet werden. Dazu wurde beispielhaft **44a** in 1,4-Dioxan bei 95 °C mit 10 Mol%  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  umgesetzt. Schon nach ca. 4 Stunden wurde dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsdiin **44a** mehr detektiert. Als Hauptprodukt wurde im Dünnschichtchromatogramm ein schwach gelb ( $\phi = 0,16$ ) fluoreszierendes ( $\lambda_{\text{em,CH}_2\text{Cl}_2}=509 \text{ nm}$ ) Produkt und Spuren eines schwach orangefarbenen Produktes nachgewiesen. Das gelbe Hauptprodukt ( $\lambda_{\text{max,CH}_2\text{Cl}_2}=442 \text{ nm}$ ) konnte säulenchromatographisch leicht abgetrennt werden und wurde mit Hilfe der üblichen spektroskopischen Verfahren (NMR, MS) untersucht und als [7-(4-Diphenylamino-phenyl)-benzo[k]fluoranthren-9-yl]diphenylamin **54** identifiziert.

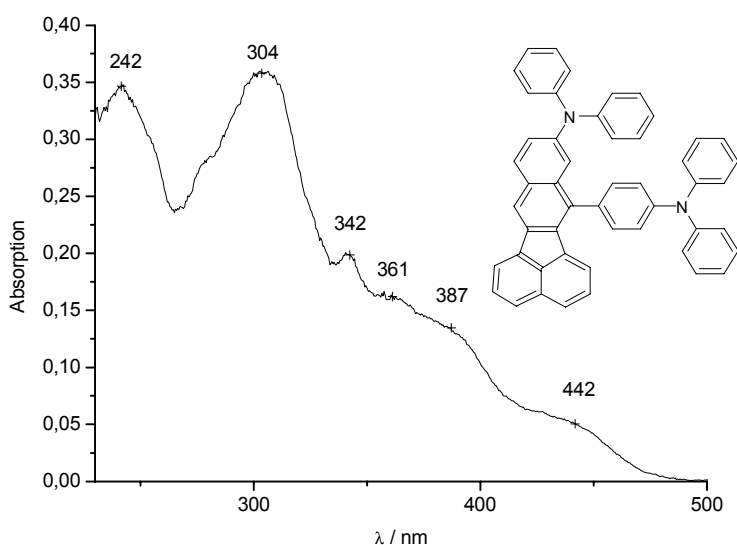


Abb. 53: UV-VIS-Spektrum von **54**

Das ESI-Massenspektrum zeigt nur einen Basispeak, der gleichzeitig der Molmasse des Ausgangsdiins ( $m/z=622$ ) entspricht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich die Signalgruppen des Benzo[k]fluoranthren-Segments mit Hilfe von  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ - und NOESY-Experimenten zuordnen. Die eindeutig identifizierbaren Wechselwirkungen der Protonen des Benzo[k]fluoranthren-Grundgerüsts von **54** sind in Abb. 54 dargestellt. Bedingt durch die

Komplexität der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Resonanzbereich der Triphenylamin-Protonen konnten vorhandene Wechselwirkung nicht zugeordnet werden.

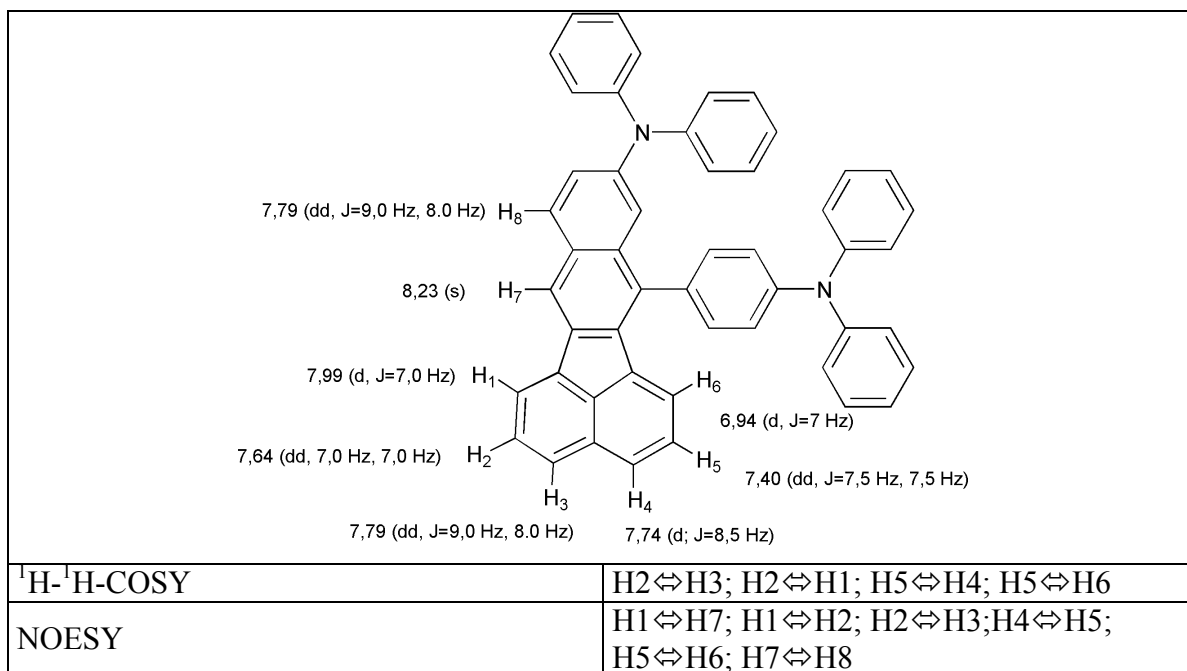
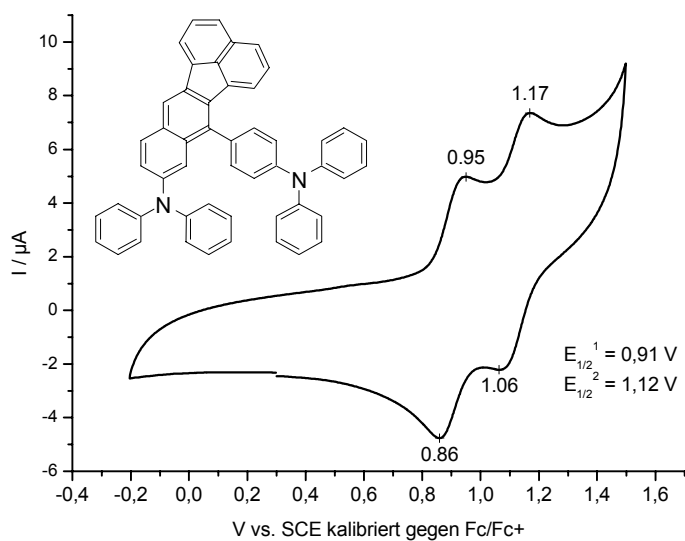


Abb. 54:  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$  und NOESY Protonenwechselwirkungen von **54**

Das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Diphenylamino-Einheiten ergibt sich auch aus dem Cyclovoltammogramm von **54**, in dem zwei reversible Redoxstufen beobachtet werden.



Zunächst wurde so die Umsetzung des Rhodium(I)-Komplexes **50a** und des Cyclopentadienons **53b** mit einem einfachen Alkin, dem elektronenarmen Acetylendicarbonsäuredimethylester, untersucht (vgl. Abb. 55). Die Umsetzung war bei

beiden Reaktionsvarianten nach 30 Minuten beendet (DC-Kontrolle) und ergab die 7,10-Bis(4-diarylaminophenyl)fluoranthen-8,9-dicarbonsäuredimethylester **56a,b** in Ausbeuten von 83-85 %. Die trübe, grünbraune (Variante **A**) bzw. dunkelgrüne (Variante **B**) Reaktionslösung verändert sich dabei zu einer klaren orangefarbenen Lösung. Ähnlich verlief die Reaktion von **53b** mit der Acetylendicarbonsäure, wobei als Produkt das cyclische Anhydrid **57** isoliert wurde. Die Umsetzung des Rhodacyclus **52b** mit Acetylendicarbonsäure dagegen führte zu in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen und dünnschichtchromatographisch nicht auftrennbaren Produktgemischen.

Der Übergang zu aromatischen Acetylenen, wie dem elektronenarmen 4,4'-Dicyanotolan (**55**), erfordert wegen des sterischen Anspruchs der Phenylsubstituenten bei beiden Reaktionswegen längere Reaktionszeiten (ca. 4 Stunden Variante **A**, ca. 30 Stunden Variante **B**, DC-Kontrolle) und ergab die Bis(4-cyanophenyl)-substituierten Derivate **58a** und **58b** in Ausbeute von 54 % bis 79 %.

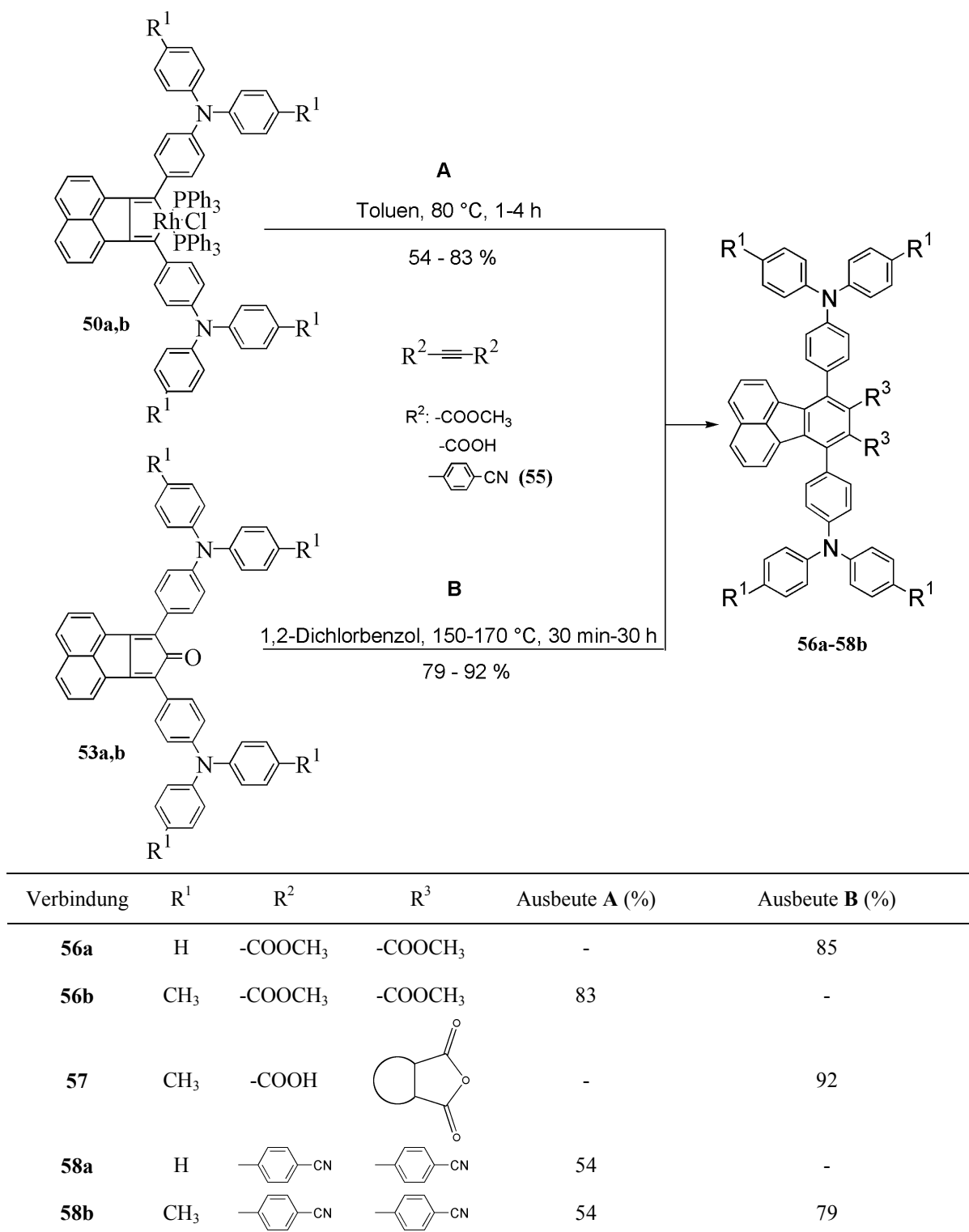


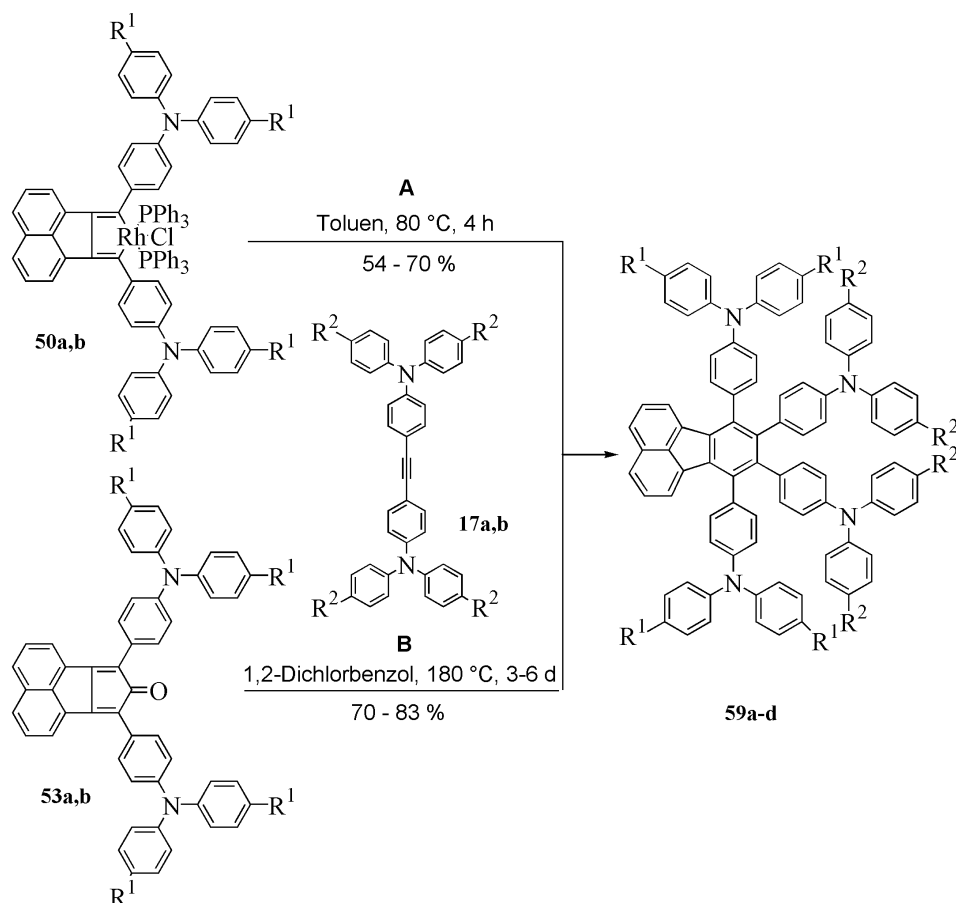
Abb. 55: Darstellung von 7,10-bis(4-diphenylaminophenyl)-8,9-bis-substituierten Fluoranthenen

In Analogie zu den bereits mit Erfolg durchgeführten Synthesen der Verbindungen (56a-58b) sollten nun die Chloro-[1,8-bis(4-diarylaminoethynyl)naphthalen]bis(triphenylphosphin)rhodium(I)-Komplexe 50a,b und die 7,9-Bis(4-diarylaminoethynyl)-cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one 53a,b mit den bereits synthetisierten

4,4'-Bis(N,N-diarylamino)tolanen **17a,b** zu den entsprechenden 7,8,9,10-Tetrakis(4-diarylamino)phenyl)fluoranthenen **59a-d** umgesetzt werden. Die resultierenden dendrimeren Oligotriarylamine **59a-d** sollten durch mögliche Verdrillung der zahlreichen Triarylamino-Einheiten die strukturellen Voraussetzungen für morphologisch sehr stabile Lochtransportschichten besitzen.

Bei der Umsetzung von **50a,b** mit **17a,b** (Variante A) wurde analog zum 4,4'-Dicyanotolan (**55**) ebenfalls ein vollständiger Umsatz nach 4 Stunden (DC-Kontrolle) erreicht und die gewünschten Produkte **59a-d** konnten in guten Ausbeuten von 54-70 % isoliert werden (vgl. Abb. 56). Die Synthesen von **59a-d** unter DIELS-ALDER-Bedingungen (Variante B) verlangen erheblich längere Reaktionszeiten von bis zu 6 Tagen.

Vergleicht man beide Reaktionswege erkennt man, dass Rhodium(I)-vermittelte Synthesen (Variante A) deutlich schneller ablaufen als bei klassischen DIELS-ALDER-Bedingungen (Variante B). Die Ausbeuten an Cycloadditionsprodukten sind allerdings unter letzteren Bedingungen wesentlich höher.



Verbindung	$R^1$	$R^2$	Ausbeute A (%)	Ausbeute B (%)
<b>59a</b>	H	H	70	83
<b>59b</b>	CH <sub>3</sub>	H	67	70
<b>59c</b>	H	CH <sub>3</sub>	69	76
<b>59d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	54	79

Abb. 56: Darstellung der 7,8,9,10-Tetrakis(4-diarylamino)phenyl)fluoranthene

Für einen alternativen Syntheseweg zur Darstellung von Heteroaromaten überprüften E. Müller und Mitarbeiter die Reaktivität der Rhodium(I)-Komplexen von zahlreichen Bisethinylaromaten gegenüber Chalkogenen wie Schwefel und Selen. So ergaben die Umsetzungen mit Schwefel Thiophene sowie mit Selen die entsprechenden Selenophene. Auch Sauerstoff konnte erfolgreich eingeführt werden, aber die Umsetzungen führten sehr oft zu oxidativen Ringöffnungen unter Bildung von Diketon/Furan-Gemischen. Die Insertion von Tellur wurde ebenfalls realisiert, ist aber durch geringe Ausbeuten gekennzeichnet.

Es wurde daher abschließend die Reaktion der Rhodole **50a,b** exemplarisch mit Schwefel als Chalkogen untersucht, um so die 7,9-Bis(4-diarylamino-phenyl)acenaphtho[1,2-c]thiophene **60a,b** als neuartige polycyclische Heteroaromaten zu gewinnen.

Entsprechend den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden die frisch bereiteten Komplexlösungen von **50a,b** unter Argonatmosphäre mit sublimiertem Schwefel in Toluol bei 80 °C umgesetzt (vgl. Abb. 57). Bereits nach 30 Minuten war ein vollständiger Umsatz erreicht und die Acenaphtho[1,2-c]thiophene **60a,b** konnten in guten Ausbeuten isoliert werden.

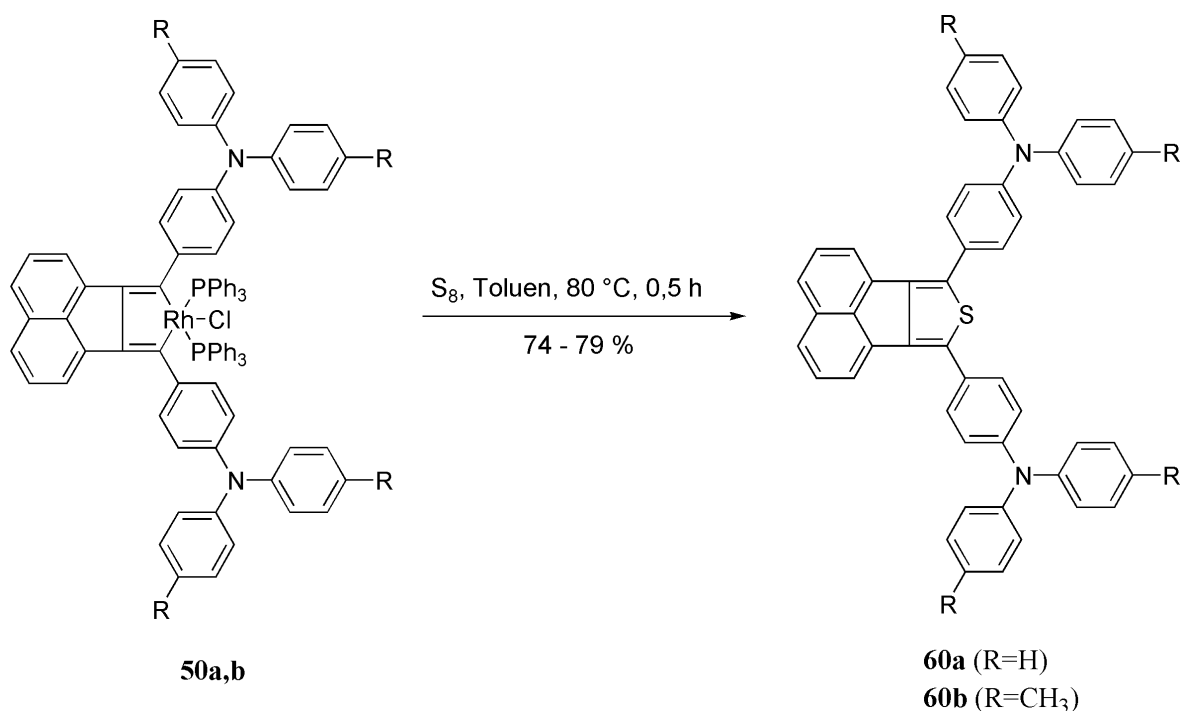


Abb. 57: Darstellung der 7,9-Bis(4-diarylamino-phenyl)acenaphtho[1,2-c]thiophene

Versuche, die Verbindungen **60a,b** aus den Cyclopentadienonen **53a,b** unter klassischen DIELS-ALDER-Bedingungen bei Temperaturen von 180 °C zu synthetisieren, scheiterten, obwohl in der Literatur Reaktionen zwischen Chalkogenen und Cyclopentadienonen bekannt sind<sup>93</sup>.

### 4.3 Synthese und Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Acetylenen

Im Gegensatz zu klassischen linearen Materialeigenschaften werden die optischen Eigenschaften eines nichtlinear optischen (NLO) Materials durch Licht hoher Intensität verändert. Bei der Ausbreitung des Lichts durch ein Dielektrikum findet eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Materials und dem elektrischen Feld des Lichts  $E$  statt, die zur Verschiebung der Elektronendichte in den Molekülen führt. Diese Polarisierung führt zur Induzierung eines Dipols  $\mu_{\text{ind}}$ , dessen Größe bei geringen Feldstärken dem Feld des Lichts proportional ist. Das Gesamtdipolmoment  $\mu$  setzt sich dabei aus dem permanenten Dipolmoment  $\mu_0$  und dem induzierten Dipolmoment  $\mu_{\text{ind}}$  zusammen.

$$\mu = \mu_0 + \mu_{\text{ind}} \quad \text{Gl. 5}$$

Das induzierte Dipolmoment ist proportional der Feldstärke  $E$  und der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  wird als molekulare Polarisierbarkeit bezeichnet.

$$\mu_{\text{ind}} = E \cdot \alpha \quad \text{Gl. 6}$$

Bei der Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes wird unter den beschriebenen Bedingungen ein Feld mit identischer Frequenz induziert. Man spricht wegen der linearen Abhängigkeit von  $\mu_{\text{ind}}$  gegenüber  $E$  auch von linear Optik.

Wenn Moleküle durch sehr intensive elektrische Felder angeregt werden, kann die Auslenkung der Elektronen nicht endlos linear erfolgen. Zur Veranschaulichung kann eine Feder dienen, die über ihren Elastizitätsbereich überdehnt wird. Die Konsequenz daraus ist, dass die Polarisierbarkeit  $\alpha$  nicht mehr konstant bleibt. Die resultierenden nichtlinearen Polarisierungen können in einer Taylor-Reihe dargestellt werden.

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad \text{Gl. 7}$$

Die Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  werden als Hyperpolarisierbarkeiten 1. (auch molekulare Suszeptibilität) und 2. Ordnung bezeichnet. Die Größenordnung von  $\beta$  und  $\gamma$  sind gegenüber  $\alpha$  um 10 bzw. 17 Größenordnungen kleiner und damit erst bei Feldstärken von  $10^3$  und  $10^4$  V/cm relevant. Weil konventionelle Lichtquellen kein intensives und hochkohärentes Licht liefern, wurden erst mit der Entdeckung des Lasers Anfang der 60er Jahre NL-optische Untersuchungen möglich. Bereits im Jahr 1961 wurde als ein wesentlicher Effekt der NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung die Frequenzverdopplung<sup>94</sup> beobachtet. Bei der Fokussierung eines Rubin-LASERS mit einer Wellenlänge von 694 nm ( $\omega$ ) auf einen Quarzkristall wurde die erste Oberwelle des Laserlichts mit einer Wellenlänge von 347 nm ( $2\omega$ ) wahrgenommen

(vgl. Abb. 58). Das Hauptanwendungsfeld der Frequenzverdoppelung ist auch in der heutigen Zeit vor allem die Erzeugung von grünem, blauem und ultraviolettem Licht aus IR-Lasern (z.B. Neodymium:Yttrium-Aluminium-Garnet-LASER, Fundamentalwellenlänge 1064 nm, frequenzverdoppelt 532 nm). Weitere Anwendungen von Materialien, die NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung besitzen, beruhen auf der Veränderung des Brechungsindex dieser Verbindungen durch die externe Einwirkung von elektrischen Feldern. Die dadurch mögliche Modulation des eingestrahlichten Lichtes findet in optischen Schaltern z.B. Mach-Zehnder Interferometern<sup>95</sup> Verwendung.

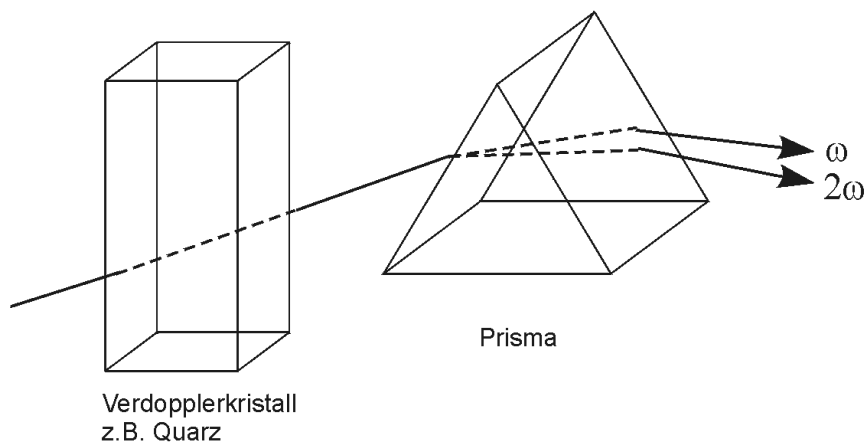


Abb. 58: Prinzip der Frequenzverdopplung<sup>96</sup>

Die Frequenzverdopplung wird anhand der Gleichungen 5, 6 und 7 deutlich, indem für die Feldstärke die Wellenfunktion  $E = E_0 \cdot \cos(\omega t)$  eingesetzt,

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) + \beta \cdot E_0^2 \cdot \cos^2(\omega t) \quad \text{Gl. 8}$$

sowie die erhaltene Gleichung mit  $\cos^2(\omega t) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)\right)$  trigonometrisch umgeformt wird.

$$\mu = \left\{ \mu_0 + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \right\} + \left\{ \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) \right\} + \left\{ \frac{1}{2} \cdot \beta \cdot E_0^2 \cdot \cos^2(2\omega t) \right\} \quad \text{Gl. 9}$$

statisch	lineare Fundamentale	quadratische zweite Harmonische
----------	-------------------------	---------------------------------------

Der statische Term setzt sich aus dem permanenten Dipol  $\mu_0$  und einem Beitrag des Gleichstrom-Feldes zweiter Ordnung zusammen. Die folgenden Terme geben die Wechselfelder mit der Frequenz  $\omega$  und  $2\omega$  wieder (vgl. Gl. 9)



Die Effizienz der Frequenzverdopplung ist vom  $\beta$ -Wert des NLO-Materials abhängig. Die Voraussetzung für die Beobachtung von NL-optischen Effekten 2. Ordnung besteht darin, dass das Molekül azentrisch ist, da sonst aus Symmetriegründen die Terme der ungeraden Hyperpolarisierbarkeiten (z.B.  $\beta$ ) - bedingt durch die Aufhebung der induzierten positiven und negativen Polarisierung - wegfallen<sup>97</sup>.

Zu der größten Substanzklasse, die in der Lage ist, die Frequenz des einfallenden Lichtes zu verdoppeln, zählen über  $\pi$ -Segmente verbrückte Donor-Akzeptorverbindungen (z.B. 4-Nitroanilin). Der Grund hierfür ist die effektive Ladungsverschiebung zwischen Donor- und Akzeptorgruppen. Hohe  $\beta$ -Werte werden erreicht, wenn eine effiziente intramolekulare Ladungsverschiebung zwischen Donor und Akzeptor möglich ist.

Die Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung  $\beta$  setzt sich nach dem Zwei-Niveau-Modell<sup>98</sup> aus zwei Beiträgen zusammen.

$$\beta = \beta_I + \beta_{CT} \quad \text{Gl. 10}$$

Der Charge-Transfer-Term  $\beta_{CT}$  ist auf die Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptorgruppen im Molekül zurückzuführen. Der Term  $\beta_I$  gibt die durch die Substituenten induzierte Ladungsasymmetrie wieder. Nach dem Zwei-Niveau-Modell werden die Hyperpolarisierbarkeiten durch energetisch niedrig liegende charge-transfer(CT)-Übergänge dominiert, während induktive Anteile der Substituenteneinflüsse vernachlässigt werden können. Die molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_{CT}$  für D- $\pi$ -A-Moleküle ergibt sich bei vereinfachter Betrachtungsweise aus störungstheoretischen Rechnungen<sup>98</sup> zu

$$\beta_{CT} = \underbrace{\frac{3 \cdot \Delta\mu_{eg} \cdot |M_{eg}|^2}{\Delta E_{eg}^2}}_{\beta_0} \cdot \underbrace{\frac{\omega_{eg}^2}{\left(1 - \frac{4 \cdot \omega^2}{\omega_{eg}^2}\right) \cdot (\omega_{eg}^2 - \omega^2)}}_{\text{Dispersionsfaktor}} \quad \text{mit } E_{eg} = \hbar \cdot \omega \quad \text{Gl. 11}$$

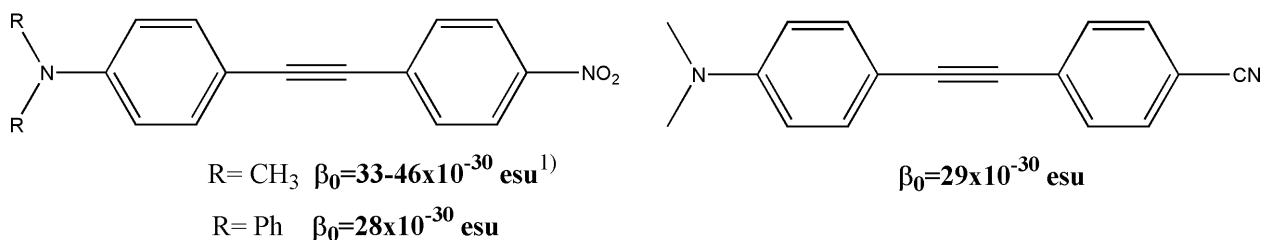
$\Delta\mu_{eg}$ : Dipoländerung zwischen Grund(g)- und erstem angeregten(e) Zustand;  $M_{eg}$ : elektrisches Übergangsmoment;  $\Delta E_{eg}$ : Energiedifferenz zwischen Grund(g)- und erstem angeregten Zustand;  $\omega_{eg}$ : Frequenz des CT-Übergangs;  $\omega$ : Frequenz des eingestrahlten Lichtes

Der erste Term wird als statische Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_0$  bezeichnet und wird durch die elektronischen Eigenschaften des Moleküls bestimmt. Die Eignung eines NLO-Materials zur Frequenzverdopplung lässt sich deshalb aus Elektronenanregungsspektren bestimmen. Aus dem zweiten Term der Gl. 11 wird ersichtlich, dass eine Annäherung an die Frequenz des

eingestrahlten Lichtes  $\omega$  oder an die Frequenz  $2\omega$  zur Vergrößerung des  $\beta$ -Wertes (Resonanzverstärkung) führt. Der Frequenzabhängigkeits-Term (Dispersionsfaktor) muss deshalb zum Vergleich von unterschiedlichen NLO-Verbindungen herausgerechnet werden. Betrachtet man  $\beta_0$ , dann zeigt sich, dass mit zunehmender Dipoländerung  $\Delta\mu_{eg}$ , Erhöhung des Übergangsdipolmoments  $M_{eg}$ , sowie mit abnehmender Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand ( $\Delta E_{eg}$ )  $\beta_0$  größer wird. Wie bereits oben erwähnt, ist  $\beta_0$  aus UV-VIS- und Emissionsspektren zugänglich. Die Lage der Absorptionsbande ergibt die Energiedifferenz  $\Delta E_{eg}$ , die Fläche unter der Absorptionsbande die Oszillatorstärke (Funktion von  $M_{eg}$ ) und die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption sowie Emission (Solvatochromie) erlaubt Hinweise auf die Dipolmomentänderung bei der Anregung.

Für das Design von rein organischen NLO-Verbindungen werden als Donoren überwiegend Dialkylamino-Derivate verwendet, während als Elektronenakzeptoren vorwiegend Nitro-, Cyano- und Cyanovinylgruppen zur Verfügung stehen. Hohe  $\beta$ -Werte werden erreicht, wenn eine effiziente intramolekulare Ladungsverschiebung zwischen Donor und Akzeptor möglich ist. Neben der Variation der Donor- und Akzeptorgruppen ist auch die Art des verbrückenden  $\pi$ -Segments zur Abstimmung der  $\beta$ -Werte entscheidend.

Donor-Akzeptor-substituierte Tolane (siehe Abb. 59) wurden bereits untersucht und als Materialien mit guten nichtlinear-optischen Eigenschaften ( $\beta \sim 28\text{-}46 \cdot 10^{-30}$  esu) identifiziert<sup>99</sup>.



<sup>1)</sup> Die übliche Größenordnung für  $10^{-30}$  esu (electrostatic unit) entspricht in SI-Einheiten  $3,71 \cdot 10^{-51} \text{ Cm}^3 \text{V}^{-2}$

Abb. 59: Statische Hyperpolarisierbarkeit von bekannten Donor-Akzeptor-Tolanen

Dagegen sind Diphenylacetylene, die Diphenylamin als Donor beinhalten, weitgehend unbekannt. Auch durch Phenylenethinyl-Einheiten erweiterte Tolane wurden bis jetzt nicht untersucht.

Die entsprechenden Diarylamino-substituierten „Nitro- und Cyanotolane“ wurden durch Umsetzung der terminalen Acetylene **12a,b** und **16a,b** mit einem Äquivalent

4-Iodnitrobenzen bzw. 4-Iodbenzonitril (**61**) unter den bereits beschriebenen SONOGASHIRA-HAGIHARA-Bedingungen in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt (vgl. Abb. 60). Die orangefarbenen Nitro- (**62a,b** und **64a,b**) und die gelben Cyanoverbindungen (**63a,b** und **65a,b**) wurden elementaranalytisch sowie durch die üblichen spektroskopischen Methoden (IR, NMR und MS) charakterisiert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen die charakteristischen Resonanzsignale für diese Verbindungsklasse auf. Auch die Massenspektren beweisen die Strukturen der Verbindungen **62a-65b**.

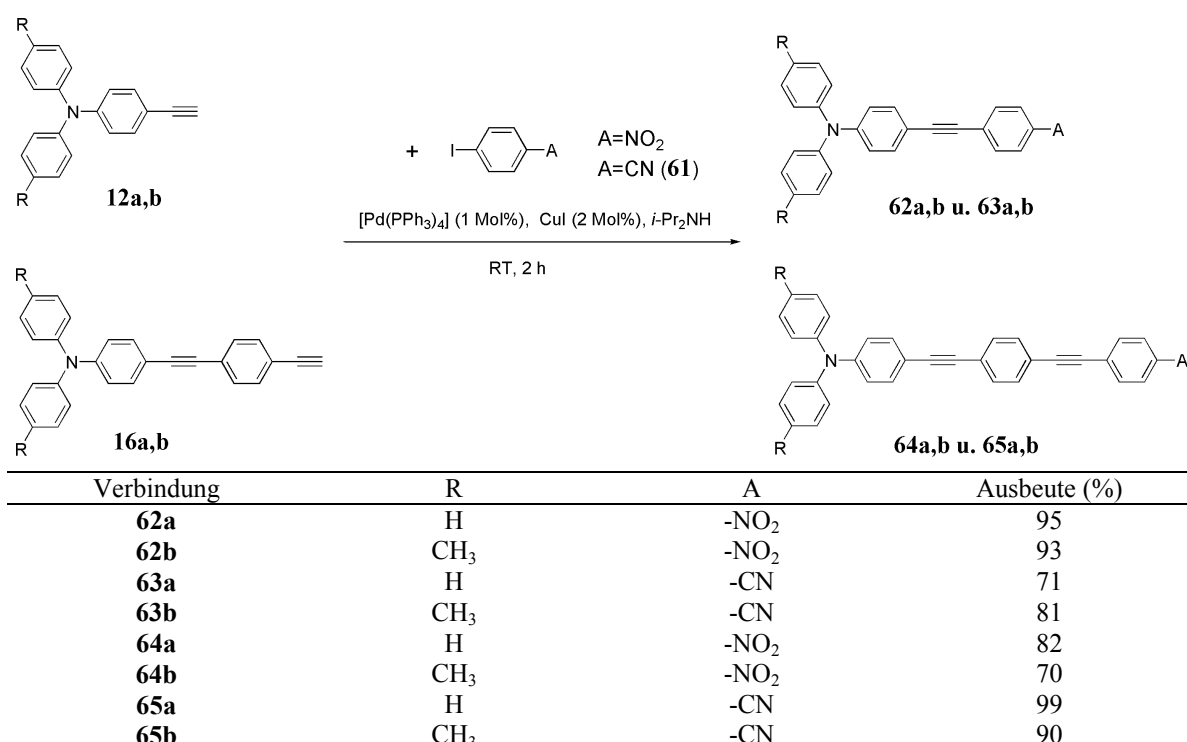


Abb. 60: Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten Tolane **62a-65b**

Durch die Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften sowie der Solvatochromie der synthetisierten Donor- $\pi$ -Akzeptor-Verbindungen sollte deren statische Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_0$  bestimmt werden. Dazu wurde die Abhängigkeit der Absorption und Emission von sechs verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität untersucht. Die Auswahl der Lösungsmittel orientierte sich dabei an den Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon_r=2\text{-}65$ ) der Lösungsmittel.

Die Absorptions- bzw. Anregungsspektren (siehe Abb. 62 und Abb. 64) der einfachen nicht um eine zusätzliche Phenylethynyl-Einheit erweiterten Nitro- und Cyanoverbindungen **62a,b** und **63a,b** weisen eine sehr ähnliche Feinstruktur auf. Absorptionmaxima mit hoher Extinktion werden zwischen ca. 380 nm und 420 nm beobachtet. In unpolaren Lösungsmitteln

zeichnet sich eine schwache Strukturierung der Absorptionsmaxima ab. Eine intensive Vorbande zeigt sich bei ca. 300 nm, die bei den „erweiterten“ Nitro- und Cyanoderivaten **64a,b** und **65a,b** von einer zusätzlichen Bande zwischen 330 und 350 nm begleitet wird (vgl. Abb. 63 und Abb. 65). Die Absorption der Verbindungen erwies sich aber in allen Fällen als nicht solvatochrom. Es wird daher angenommen, dass sich Grund- und angeregter FRANK-CONDON(FC)-Zustand nicht oder nur geringfügig in der Polarität unterscheiden. Alle Nitroverbindungen (**62a,b/64a,b**) weisen in den gewählten Lösungsmitteln keine Fluoreszenz auf. Es liegt daher nahe, dass zwischen dem  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustand ein zweiter Anregungszustand existiert, dessen Potentialfläche die des  $S_1$ -Zustandes schneidet oder berührt und dadurch die Anregungsenergie abfängt (strahlungslose Desaktivierung durch Prädissoziation<sup>100</sup> oder andere Desaktivierungsprozesse).

Dagegen zeigt sich die Fluoreszenz der Cyanoderivate **63a,b** und **65a,b** als intensiv ( $\phi=22\%$ - $65\%$ ) und sehr stark positiv solvatochrom. Die Vergrößerung der Lösungsmittelpolarität wird von einer starken Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute (nicht quantitativ verifiziert) begleitet. Während in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan eine deutliche Strukturierung der Fluoreszenz im Bereich um 400-425 nm zu beobachten ist, wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ein breites, unstrukturiertes Maximum gefunden. Beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln werden dabei die Maxima der Fluoreszenz um bis zu 85 nm bathochrom verschoben. Die positive Solvatochromie der Emission zeigt, dass der angeregte Zustand bzw. Folgeprodukte von diesem polarer sind und daher auch von polaren Lösungsmitteln stabilisiert und energetisch abgesenkt werden. Daraus resultiert die große bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima und eine große STOKES-Verschiebung. Große STOKES-Verschiebungen begründen sich mit der Entstehung von kurzlebigen, niederenergetischen Zuständen durch Photoreaktionen des angeregten Zustandes. Der Weg zu diesem Energiezustand wird aber in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Hauptansätze sind dabei die Excimeren/Exciplexbildung<sup>101</sup>, der intramolekulare Protonentransfer<sup>102</sup>, der Pseudo-Jahn-Teller-Effect (WICT)<sup>103</sup> und die TICT- (Twisted Intramolecular Charge-Transfer)-Bildung<sup>104</sup>. Da das „Produkt“ der Photoreaktion  $P^*$  aus dem angeregten Zustand entsteht, kann die Fluoreszenz auch aus dem angeregten Edukt  $E^*$  erfolgen (siehe auch Abb. 61). Die Folge kann das Phänomen der dualen Fluoreszenz sein. Es ist aber verständlich, dass durch die Energieabsenkung auch neue Wege für strahlungslose Desaktivierungsprozesse entstehen. Mit steigender Lösungsmittelpolarität sind daher oft auch wesentlich geringere Fluoreszenzquantenausbeuten verbunden.

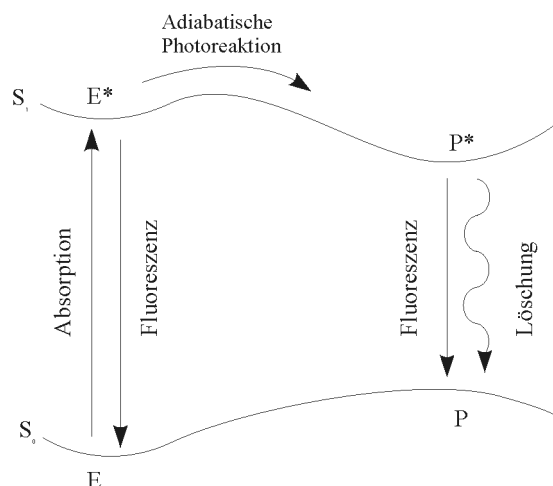
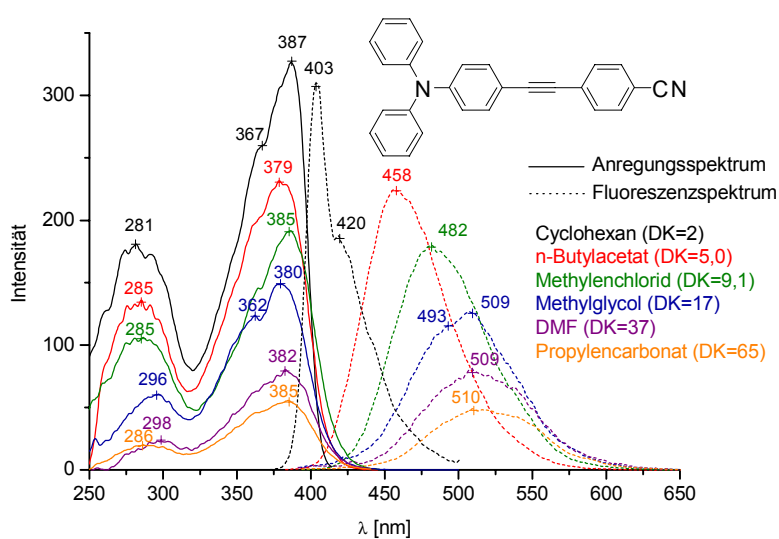


Abb. 61: Schema einer Photoreaktion

Allgemeiner lässt sich das Erreichen des niederenergetischen Zustandes durch Konformationsänderungen des angeregten Zustandes beschreiben<sup>105</sup>. Die Molekülanregung erfolgt dabei so schnell, dass die Molekülgeometrie nach dem Frank-Condon-Prinzip unverändert bleibt. Das Molekül kann damit erst nach der Anregung in eine energetisch vorteilhafte Konformation übergehen. Aus den Röntgenstrukturanalysen von **62b** und **63b** (vgl. Abb. 67) ist ersichtlich, dass es sich nicht um planare Strukturen, sondern um stark verdrillte Spezies handelt. Große STOKES-Shifts sollten darum durch Planarisierung (starke Konformationsänderung) des angeregten Zustandes möglich werden.

Abb. 62: Nicht normierte Fluoreszenz- u. Anregungsspektren von **63a** in 6 verschiedenen Lösungsmitteln

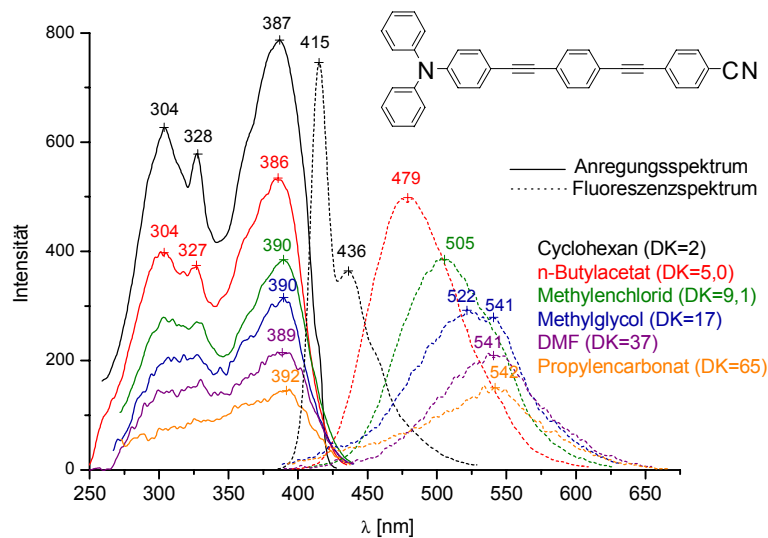


Abb. 63: Nicht normierte Fluoreszenz- u. Anregungsspektren von **65a** in 6 verschiedenen Lösungsmitteln

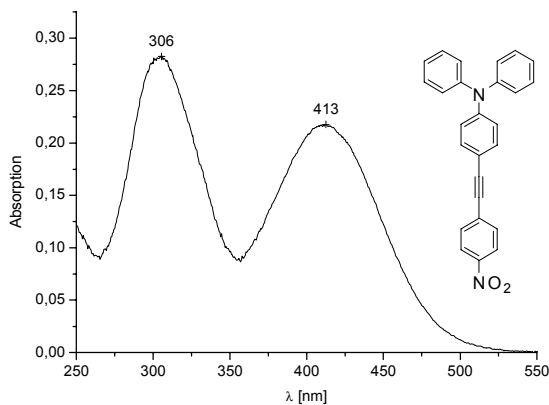


Abb. 64: UV/VIS- Spektrum von **62a**

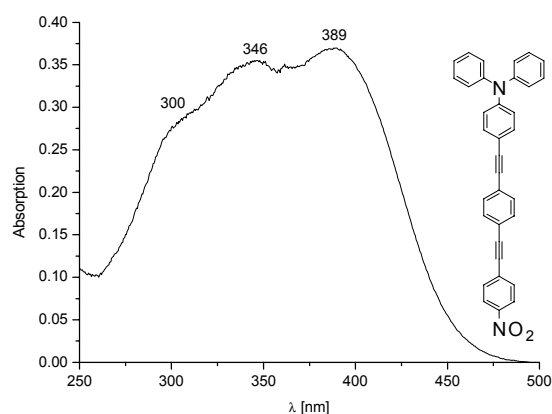


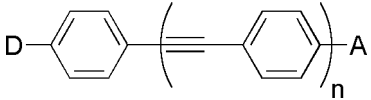
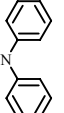
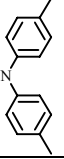
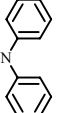
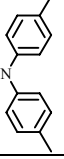
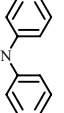
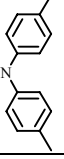
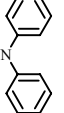
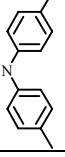
Abb. 65: UV/VIS-Spektrum von **64a**

Die quantitative Auswertung der Solvatochromiedaten der Cyanoverbindungen **63a,b** und **65a,b** nach dem einfachsten Ansatz des ONSAGER-Modells<sup>106</sup> erfolgte mit der LIPPERT-MATAGA-Beziehung<sup>107</sup> (Gl. 12). Dieses Modell betrachtet das gelöste Molekül als Kugel mit dem Radius  $r$ , in deren Zentrum sich ein punktförmiger Dipol befindet. Das dielektrische Verhalten des umgebenden Lösungsmittels wird durch die Brechungsindizes  $n$  und Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  beschrieben. Das Modell gestattet unter bestimmten Voraussetzungen die Berechnung der Dipoländerung zwischen Grund(g)- und erstem angeregten(e) Zustand.

$$\Delta\tilde{\nu} = \Delta\tilde{\nu}_0 + \underbrace{\frac{|\Delta\mu_{eg}|^2}{2\pi\epsilon_0 h c r^3}}_{\text{Anstieg}} \Delta f \quad \text{mit } \Delta f = \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{Gl. 12}$$

$\Delta\tilde{\nu}$  : Differenz der Wellenzahl von Absorption- und Emissionsmaxima (mit Index 0 für die Gasphase);  $\Delta\mu_{eg}$ : Dipoländerung zwischen Grund(g)- und erstem angeregten(e) Zustand;  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante; h: PLANCKSCHES Wirkungsquantum; c: Lichtgeschwindigkeit im Vakuum;  $\epsilon_r$ : Dielektrizitätskonstante des entsprechenden Lösungsmittels; n: Brechungsindex des entsprechenden Lösungsmittels; r: ONSAGER-Radius

Wie aus Gleichung 12 ersichtlich ist, besteht zwischen der STOKES-Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$  und der Lösungsmittelfunktion  $\Delta f$  ein linearer Zusammenhang.

					
Verbindung	D	A	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>62a</b>		-NO <sub>2</sub>	413 (4,27)	-	-
<b>62b</b>		-NO <sub>2</sub>	425 (4,35)	-	-
<b>63a</b>		-CN	381 (4,53)	482 (65 %)	101 (5500)
<b>63b</b>		-CN	386 (4,54)	505 (48 %)	119 (6105)
<b>64a</b>		-NO <sub>2</sub>	389 (4,60)	-	-
<b>64b</b>		-NO <sub>2</sub>	394 (4,57)	-	-
<b>65a</b>		-CN	384 (4,65)	505 (40 %)	119 (6240)
<b>65b</b>		-CN	390 (4,68)	529 (22 %)	139 (6737)

Tab. 6: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **63a-66b**

Der Anstieg, welcher sich bei der Auftragung von  $\Delta\tilde{\nu}$  gegen  $\Delta f$  ergibt, enthält nach Gleichung 12 die Differenz der Dipolmomente im 1. angeregten und im Grundzustand. Am Beispiel der Verbindung **63b** wird der lineare Zusammenhang in Abb. 66 veranschaulicht.

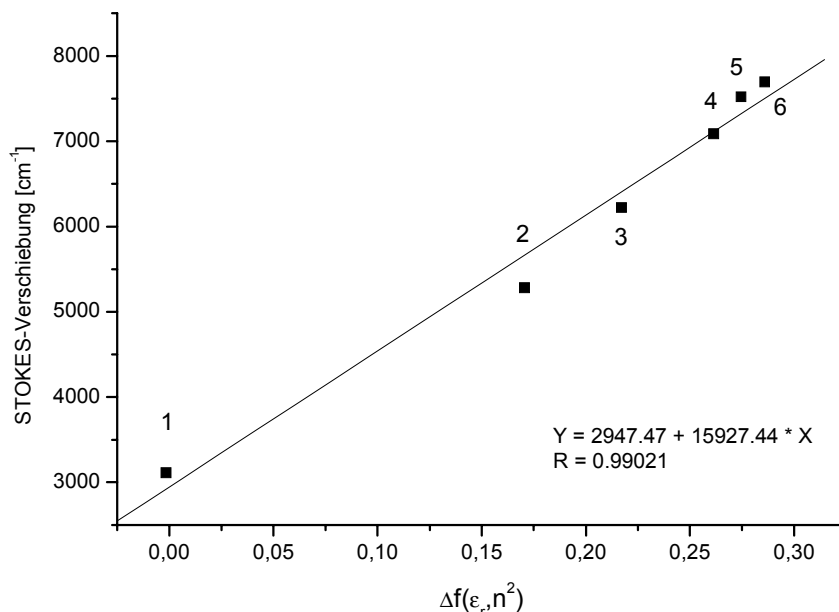


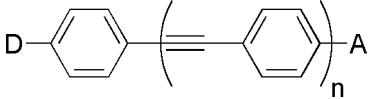
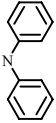
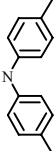
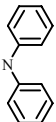
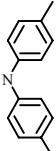
Abb. 66: LIPPERT-MATAGA-Plot von **63b**

Die Bestimmung des Wechselwirkungs(ONSAGER)-Radius des gelösten Moleküls ist prinzipiell aus dem Molekülvolumen möglich. Die Abmessung der Moleküle sind aber keine genau bestimmbaren Größen. Die Kernkoordinaten von Molekülen und damit die Molekülvolumen sind aber aus AM1-optimierten Strukturen gut abschätzbar<sup>108</sup>. Die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems wurde für **63b** mit 1656 pm x 1060 pm x 399 pm ermittelt. Für die Solvathülle wird pauschal 70 pm in jede Richtung addiert. Damit ergibt sich ein Molekülvolumen von  $1,16 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$ , welches einem Kugelradius von 650 pm entspricht. Die Elementarzelle von **63b** (siehe Abb. 68) enthält vier Moleküle und hat ein Volumen von  $2,28 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$ , was einem Kugelradius (ohne Solvathülle) von 514 pm gleichkommt. Die aus den AM1-Rechnungen erhaltenen ONSAGER-Radien können in guter Näherung für die Berechnung der Dipoländerung  $\Delta\mu_{eg}$  verwendet werden. Aus den Anstiegen der LIPPERT-MATAGA-Auftragung (Gl. 13, vgl. auch Abb. 66) ergibt sich  $\Delta\mu_{eg}$  zu

$$\Delta\mu_{eg} = \sqrt{\text{Anstieg} \cdot 2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot h \cdot c \cdot r^3} \quad \text{Gl. 13}$$

In Tab. 7 sind die so erhaltenen Dipolmomentänderungen aufgeführt.



						
	D	A	r [pm]	Anstieg [m <sup>-1</sup> ]	Δμ <sub>eg</sub> [10 <sup>-30</sup> Cm]	Δμ <sub>eg</sub> [D]
<b>63a</b>		-CN	610	1670004	64,7	19.4
<b>63b</b>		-CN	650	1592744	69,5	20.8
<b>65a</b>		-CN	670	1553832	71,9	21.5
<b>65b</b>		-CN	710	1430769	75,2	22.6

Tab. 7: Dipolmomentänderungen aus den Solvatochromiedaten von **63a,b** und **65a,b**

Die integrale Absorption<sup>109</sup>  $A_I$  ist ein Maß für die Gesamtintensität eines Überganges und ergibt sich aus der Fläche unter der Absorptionsbande.

$$A_I = \int \epsilon(\nu) d\tilde{\nu} \quad \text{Gl. 14}$$

Eine dimensionslose Größe für die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs aus dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand - die Oszillatorstärke<sup>109</sup>  $f$  - ist zu  $A_I$  proportional.

$$f = \left( \frac{4m_e c^2 \epsilon_0}{e^2 N_A} \right) \cdot \ln(10) \cdot A_I = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot A_I \quad \text{Gl. 15}$$

$m_e$ : Ruhemasse des Elektrons;  $e$ : Elementarladung

Die Oszillatorstärke  $f$  hängt mit dem Übergangsmoment<sup>109</sup>  $|M_{eg}|^2$  (Änderung der Ladungsverteilung beim Elektronenübergang vom  $g \rightarrow e$ ) und der Absorption über die Beziehung

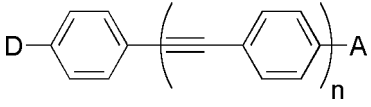
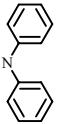
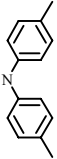
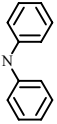
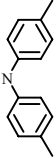
$$f = \left( \frac{8\pi^2 \cdot m_e \cdot c \cdot \tilde{\nu}}{3 \cdot h \cdot e^2} \right) \cdot |M_{eg}|^2 = 4,227 \cdot 10^{50} \cdot \tilde{\nu} \cdot |M_{eg}|^2 \quad \text{Gl. 16}$$

zusammen. Das Übergangsmoment  $M_{eg}$  errechnet sich aus:

$$M_{eg} = \sqrt{\frac{f}{\tilde{\nu} \cdot 4,227 \cdot 10^{50}}} \quad \text{Gl. 17}$$

Mit den bestimmten Übergangsmomenten  $M_{eg}$  sind alle molekularen Parameter verfügbar, um die  $\beta_0$ -Werte nach Gl. 11 zu berechnen.

Wie aus Tab. 8 ersichtlich wird, führt die Verlängerung des  $\pi$ -System um eine Phenylenethinyl-Einheit zur Vergrößerung der Dipolmomentänderung  $\Delta\mu_{eg}$  zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand und zu größeren Übergangsmomenten. Da die Absorptionsmaxima bei allen Donor-Akzeptor-Verbindungen nahezu gleich sind, hat die Verlängerung der  $\pi$ -Brücke auf den Energie-Term  $E_g$  keinen Einfluss.

								
	D	A	$\tilde{\nu}$ [ $10^4 \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	$A_I \cdot 10^8$	f	$\Delta\mu_{eg}$ [ $10^{-30} \text{ Cm}$ ]	$M_{eg}$ [ $10^{-30} \text{ Cm}$ ]	$\beta_0$ [ $10^{-50}$ $\text{Cm}^3 \text{V}^{-2}$ ] ( $10^{-30}$ esu)
<b>63a</b>		-CN	2,61	1,143	0,49	64,7	21,1	32 (86)
<b>63b</b>		-CN	2,59	1,199	0,52	69,5	21,8	37 (101)
<b>65a</b>		-CN	2,61	1,583	0,68	71,9	24,8	49 (133)
<b>65b</b>		-CN	2,56	1,532	0,66	75,2	24,7	53 (143)

Tab. 8:  $\beta_0$ -Werte aus den Solvatochromiedaten von **63a,b/65a,b**

Ein Vergleich von aus Solvatochromiedaten berechneten absoluten  $\beta_0$ -Werten der synthetisierten Verbindungen **63a,b-65a,b** mit solchen aus elektrooptischen Messungen erhaltenen Werten der bereits bekannten Donor-Akzeptor-substituierten-Tolane zeigt keine gute Übereinstimmung. Die errechneten  $\beta_0$ -Werte werden ausnahmslos als zu hoch eingestuft. Die Hauptfehlerquelle wird in der Bestimmung der Oszillatorstärke  $f$  gesehen. Offensichtlich enthält die beobachtete niederenergetischste Absorptionsbande weitere nicht separierte Übergänge. Vertiefte quantenchemische Untersuchungen zur genauen Bestimmung der

integralen Absorption des CT-Überganges sind deshalb notwendig. Die untersuchten Verbindungen sollten aber trotz zu hoch berechneter absoluter  $\beta_0$ -Werte ausgeprägte NLO-Eigenschaften in Lösung zeigen.

Ein großer  $\beta_0$ -Wert in Lösung ist aber keine hinreichende Bedingung für hohe makroskopische NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung<sup>110</sup> in Schichten oder in Festkörpern. Die einzelnen Moleküle müssen im Festkörper so ausgerichtet sein, dass sich die individuellen optischen Nichtlinearitäten addieren und nicht gegenseitig aufheben. Die Verbindungen sollten aus diesem Grund in einer nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisieren.

Um Aussagen über mögliche NLO-Eigenschaften im Festkörper treffen zu können, wurde versucht die Molekülstruktur der synthetisierten Donor-Akzeptor-Verbindungen zu bestimmen.

Durch Diffusion von Methanol in eine Lösung von **62b** (siehe Abb. 67) in Toluol konnte für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Auch für das Benzonitril **63b** (siehe Abb. 67) konnten durch Umkristallisation aus DMF und langsame Abkühlung der Lösung geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 und weisen 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle auf, wobei in den Kristallen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle vorliegen. In den Kristallen der Verbindungen **62b** und **63b** ordnen sich die Moleküle so an, dass sich jeweils der Triarylaminoteil (Donor) des einen Moleküls über dem Cyano- bzw. Nitrofragment (Akzeptor) eines anderen Moleküls befindet (vgl. Abb. 68 und Abb. 69). Beide Verbindungen sollten deshalb nur geringe NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung im Festkörper besitzen.

Die zwei Phenylenen des Tolanssegments nehmen mit Ausnahme der Formeleinheit der Nitroverbindung keine coplanare Anordnung ein, sondern weisen einen Interplanarwinkel von bis zu 30° auf. Die Bindungswinkel entlang der Acetylenbrücke betragen 173°-178° und weichen damit geringfügig von der Linearität ab. Der Vergleich der Bindungslängen der Donor-Akzeptorverbindungen mit denen vom Tolan zeigt keine beachtenswerte Veränderung. Auf die Visualisierung der Ergebnisse wird daher verzichtet. Über die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im Grundzustand kann durch die Röntgenstrukturanalysen keine Aussage getroffen werden. In den Abbildungen 66 und 67 sind einige charakteristische intermolekulare Abstände innerhalb der entsprechenden Elementarzellen von **62,63b** dargestellt.

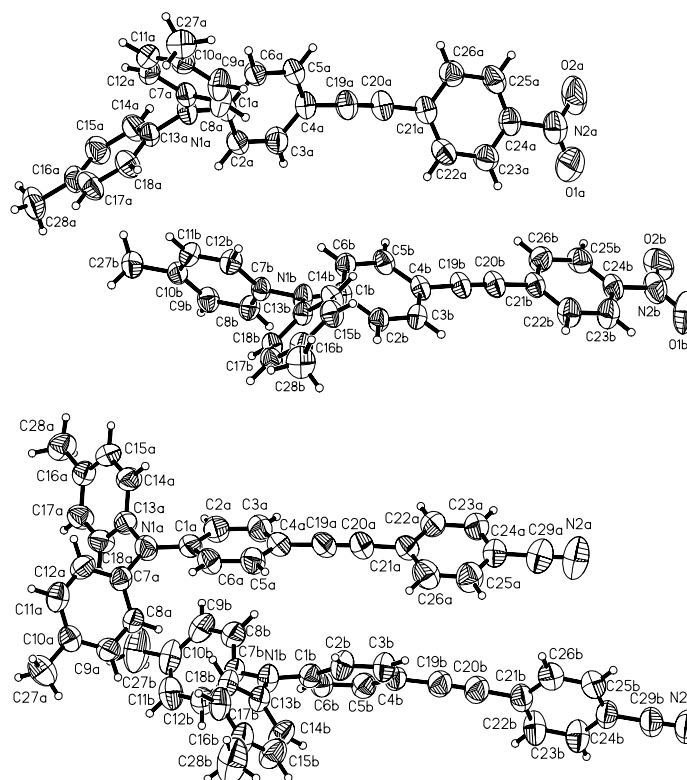


Abb. 67: Struktur von **62b** (oben) und **63b** (unten) der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle mit Atombezeichnung

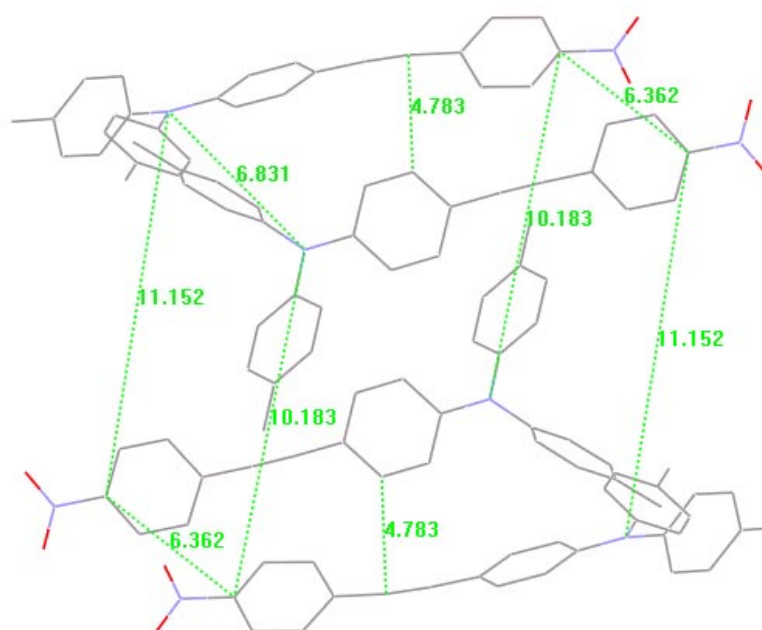


Abb. 68:

Distanzen innerhalb der Elementarzelle von **62b**

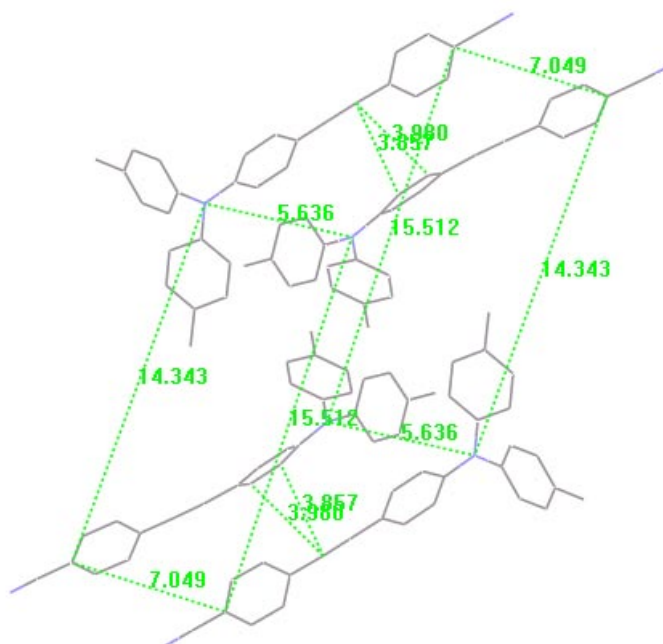


Abb. 69:  
Distanzen innerhalb der  
Elementarzelle von **63b**

## 5 Charakterisierung der Lochleitermaterialien - Struktur-Eigenschaftsbeziehungen -

### 5.1 Absorptions- und Emissionscharakterisierung

Neben der Verwendung als reine Transportmaterialien für Defektelektronen, sollten die synthetisierten Lochleiter auch auf ihre Eignung als Emitterfarbstoffe hin untersucht werden. Die Hauptvoraussetzung, die geeignete Fluorophore für OLEDs und andere kommerzielle Anwendungen erfüllen müssen, sind sehr große Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 95 und 100 %. Ein weiteres wichtiges Kriterium sind große STOKES-Verschiebung um Reabsorptionen des emittierten Lichts zu vermeiden. Intensive Fluoreszenz kann sich für die Anwendung von potentiellen Lochleitern in OLEDs auch als nachteilig erweisen, da die Lichtaussendung erst nach der Rekombination in der Emitterschicht erfolgen soll. Die Voraussetzung für eine orientierende Emissionsuntersuchung war eine Charakterisierung des Absorptionsverhaltens der Verbindungen. Da die Mechanismen der Fluoreszenz und Elektrolumineszenz ähnlich sind, kann aus der Emissionscharakteristik der dargestellten Verbindung in Lösung die Eignung als potentielle Emitter abgeschätzt werden.

Die dargestellten Verbindungen werden entsprechend ihrer Struktur zu 9 Typen zusammengefasst und im Folgenden die wesentlichen spektroskopischen Eigenschaften tabellarisch dargestellt sowie vergleichend diskutiert.

Im Verbindungstyp I wurden Triphenylamineinheiten (in zwei Fällen eine N-Phenylcarbazol-Einheit) über Alkinstrukturen Y verknüpft, wobei die Zahl der Acetyleneinheiten von 1 bis 4 variiert wurde. 16 lineare und gewinkelte Strukturtypen wurden gewonnen. (siehe Tab. 9). Die langwelligsten UV/VIS-Absorptionsmaxima, die Emissionsmaxima und die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **17a-25b** in Methylenchlorid sind in Tab. 9 aufgelistet. Alle Verbindungen vom Typ I absorbieren mit sehr intensiven Maxima zwischen 340 nm und 401 nm und einer jeweils starken kurzwelligen Bande bei ~300 nm. Eine Ausnahme stellen die Carbazolderivate **18** und **20** dar, die komplexere Spektren mit drei Hauptbanden und mehreren Schultern zeigen. Die di-p-tolylamino-substituierten Derivate (z. B. **17b**) absorbieren geringfügig langwelliger (~0-8 nm) als die entsprechenden diphenylamino-substituierten Verbindungen (z. B. **17a**), während die Carbazolderivate **18** und **20** deutlich kurzwelliger absorbieren. Der Austausch einer 1,4-Phenylen-Einheit (z. B. in **21a**) gegen eine 2,5-Thiophen-Einheit (z.B. **19a**) führt zur Bathochromie, während der Austausch mit einer 4,4'-Biphenyl-Einheit (z.B. **22a**) eine schwache Hypsochromie zur Folge hat. Aus

dem Einschub einer weiteren Phenylethynyl-Einheit (z.B. **23a**) in die Molekülstruktur resultieren durch Verlängerung der konjugierten Kette bathochrome Verschiebungen ( $\sim 10$  nm) der Absorptionsbanden. Bemerkenswert ist aber die schwache Hypsochromie bei weiterer formaler Vergrößerung des  $\pi$ -Konjugationssystems (z.B. **24a** gegenüber **25a**). Die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems führt bei den Verbindungen zu einer zusätzlichen, der langwelligsten Bande vorgelagerten Schulter bei  $\sim 350$  nm (siehe **25a** in Abb. 71). Beim Übergang von der einfachsten Verbindung **17a** mit einer Phenylethynyl-Einheit zu **24a** mit 4 Phenylacetylen-Einheiten wird der Absorptionskoeffizient mehr als verdoppelt ( $53703 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \rightarrow 117490 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Ausgehend von den Ergebnissen der Absorptioncharakteristik wurden die Verbindungen auch hinsichtlich ihrer Fluoreszenzeigenschaften untersucht. Die Dichlormethanolösungen der Substanzen emittieren sehr intensiv (Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi = 0,40 - 0,99$ ) mit Maxima zwischen 385 und 506 nm. Die strukturell kleinsten Verbindungen (z.B. **17a**) fluoreszieren im Vergleich zu den durch mehrere Phenylethynyleinheiten verknüpften Typen (z.B. **24a**) mit stärker in Richtung des ultravioletten Spektralbereichs verschobenen Emissionswellenlängen. Die methylierten Verbindungen (z.B. **19a** gegenüber **19b**) fluoreszieren deutlich langwelliger ( $\Delta = +14-27$  nm) als die unalkylierten Verbindungen. Der Austausch von Phenyl- gegen Thiophen- oder Biphenyl-Einheiten spiegelt sich in einer bathochromen Verschiebung ( $\Delta = +9-14$  nm bzw.  $+4-9$  nm) der Emissionswellenlängen und der Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeuten wider. Dagegen emittieren Carbazolderivate deutlich kurzwelliger. Die STOKES-Verschiebungen, die von 36 nm bis 111 nm variieren, vergrößern sich durch den Austausch des Diphenylamindonors gegen Di-p-tolylamin um bis zu 31 % und steigen tendenziell mit der Länge der konjugierten Kette von 18-43 % an. Diese Erscheinung ist mit den allgemeinen strukturellen Voraussetzungen für Fluoreszenz im Einklang<sup>111</sup>.

Der Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften von charakteristischen Vertretern der synthetisierten linearen und gewinkelten Lochleiter, der durch Verlängerung der  $\pi$ -Brücke resultiert, ist in Abb. 70 zusammenfassend dargestellt.

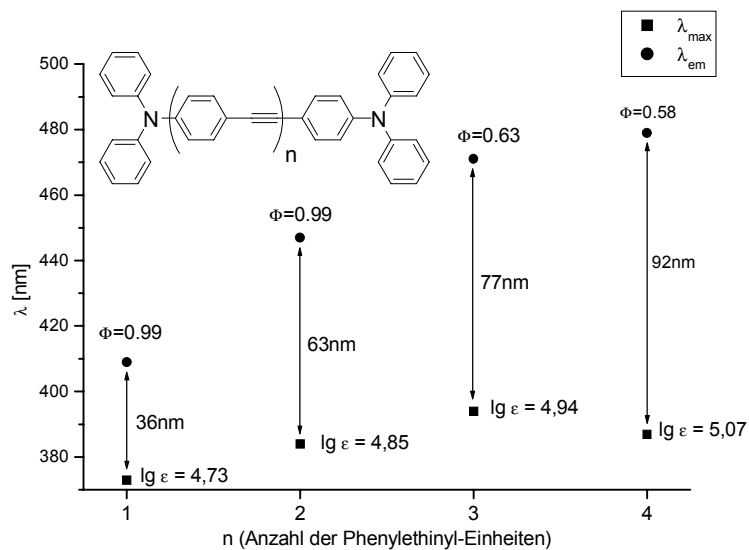
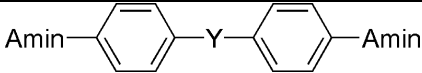
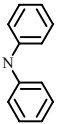
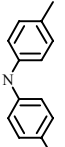
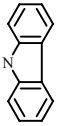
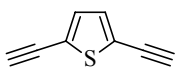
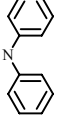
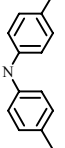
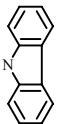
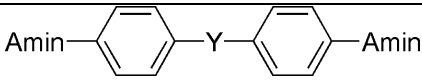
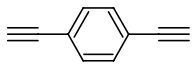
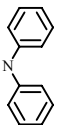
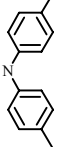
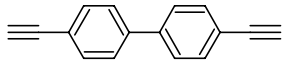
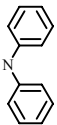
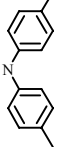
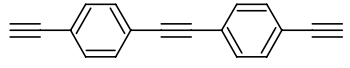
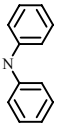
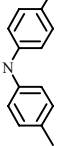
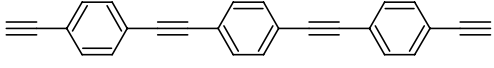
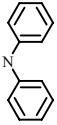
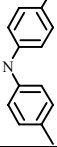
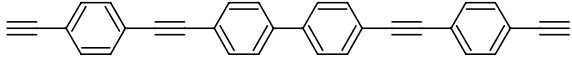
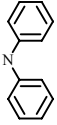
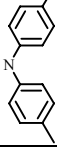


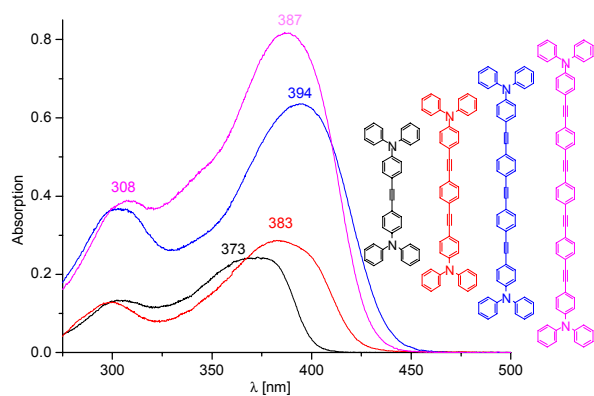
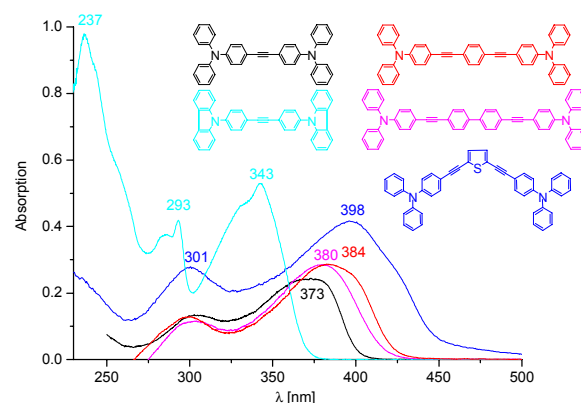
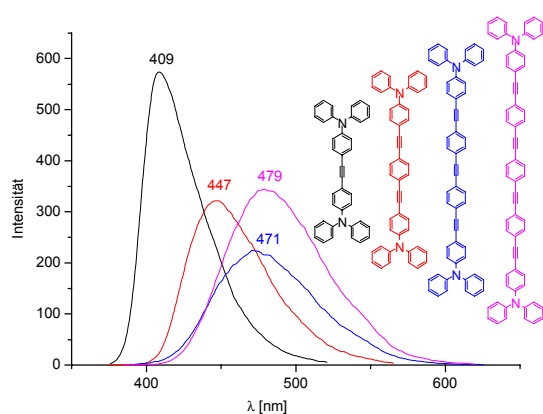
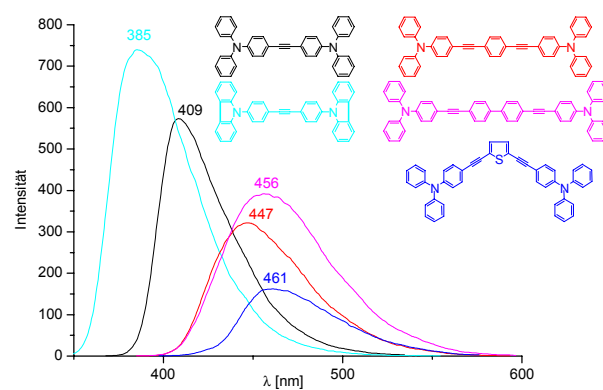
Abb. 70: Übersicht der Absorptions- und Emissionmaxima, STOKES-Shifts und Fluoreszenzquantenausbeuten von **17a**, **21a**, **23a** und **24a**

 Typ I					
Y		Amin	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\lg \epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\Phi$ , $\lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
≡	<b>17a</b>		373 (4,73)	409 (99 %, 350)	36 (2360)
	<b>17b</b>		376 (4,75)	423 (99 %, 350)	47 (2955)
	<b>18</b>		343 (4,68)	385 (99 %, 330)	42 (3180)
	<b>19a</b>		398 (4,78)	461 (43 %, 375)	63 (3434)
	<b>19b</b>		401 (4,72)	478 (40 %, 380)	77 (4017)
	<b>20</b>		369 (4,83)	419 (44 %, 350)	50 (3234)



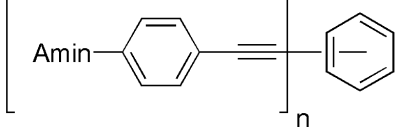
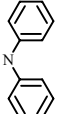
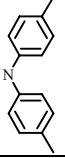
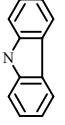
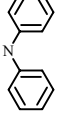
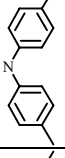
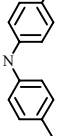
 Typ I					
Y		Amin	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
	<b>21a</b>		384 (4,85)	447 (99 %, 360)	63 (3670)
	<b>21b</b>		391 (4,90)	469 (80 %, 370)	78 (4253)
	<b>22a</b>		380 (4,97)	456 (86 %, 370)	76 (4386)
	<b>22b</b>		384 (5,03)	473 (68 %, 370)	89 (4900)
	<b>23a</b>		394 (4,94)	471 (63 %, 375)	77 (4149)
	<b>23b</b>		394 (4,92)	495 (52 %, 380)	101 (5179)
	<b>24a</b>		387 (5,07)	479 (58 %, 370)	92 (4963)
	<b>24b</b>		395 (5,13)	506 (43 %, 380)	111 (5554)
	<b>25a</b>		385 (5,20)	473 (65 %, 370)	88 (4832)
	<b>25b</b>		389 (5,15)	493 (54 %, 380)	104 (5423)

Tab. 9: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **17a-25b**

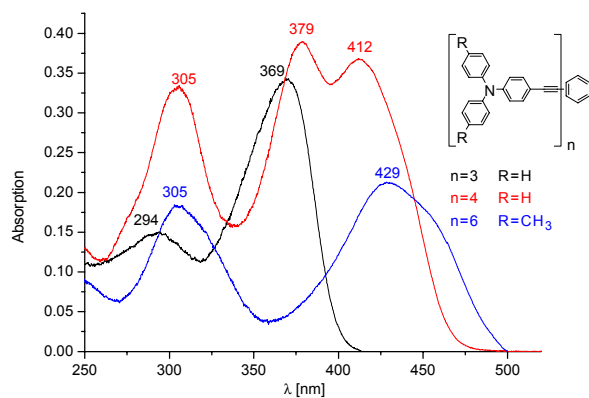
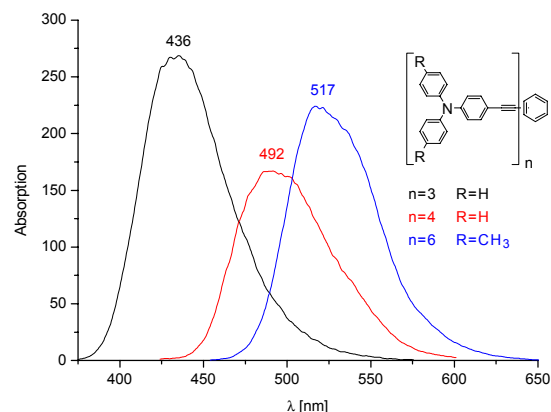
Abb. 71: UV/VIS-Spektren von **17a**, **21a**, **24a** und **25a**Abb. 72: UV/VIS-Spektren von **17a**, **18**, **21a**, **22a** und **19a**Abb. 73: Emissionsspektren von **17a**, **21a**, **23a** und **24a**Abb. 74: Emissionsspektren von **17a**, **18**, **21a**, **22a** und **19a**

Im Verbindungstyp II wurde eine Benzoleinheit mit drei, vier und sechs 4-Alkyltriarylaminstrukturen (in einem Fall eine N-Phenylcarbazolethynyl-Einheit) verbunden, wobei im Vergleich zu Typ I von einer linearen, bzw. gewinkelten zu einer radialen Struktur II übergegangen wurde (siehe Tab. 10). Die Verbindungen absorbieren sehr intensiv ( $85000\text{--}155000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mit zwei Maxima zwischen 342 und 517 nm. Die Ausnahme bilden die vier Triarylminoethinyl-( $n=4$ ) (**31a,b**) oder Phenylcarbazol-substituierten ( $n=3$ ) (**30**) Materialien mit drei Absorptionsbanden, die im Falle des Carbazols von drei Schultern (257, 286 u. 330 nm) begleitet werden. Bemerkenswert ist die Hypochromie ( $126000\rightarrow 85000\text{--}98000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) beim Übergang von dreifach zu vierfach TPA-ethinyl-substituierten Verbindungen. In diesem Fall wird auch die stärkste bathochrome Verschiebung der Absorption (+43 nm), Emissionwellenlänge (+56 nm) und die stärkste STOKES-Verschiebung (80 nm, +13nm, 16 %) beobachtet. Die weitere Erhöhung der TPA-Acetylen-Einheiten führt nur noch zu geringen bathochromen Verschiebungen. Die

Fluoreszenzquantenausbeuten verringern sich - durch die mögliche Eröffnung neuer Desaktivierungskanäle - mit der Anzahl der Substituenten von n=3 (0,92) nach n=6 (0,23). Die gleiche Aussage gilt auch für den Übergang von nicht alkylierten Verbindungen (Diphenylamino-Gruppe) zu methylierten Verbindungen (Di-p-tolyl-Gruppe). Das starre Carbazol-Derivat **30** emittiert von allen dendrimeren Verbindungen am intensivsten.

 Typ II					
n		Amin	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\Phi$ , $\lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
3	<b>29a</b>		369 (5,10)	436 (92 %, 360)	67 (4164)
	<b>29b</b>		374 (5,11)	450 (75 %, 374)	76 (4516)
	<b>30</b>		342 (4,93)	403 (99 %, 342)	61 (4426)
4	<b>31a</b>		412 (4,93)	492 (83 %, 430)	80 (3947)
	<b>31b</b>		420 (4,99)	507 (34 %, 382)	87 (4086)
6	<b>32</b>		429 (5,19)	517 (23 %, 430)	88 (3968)

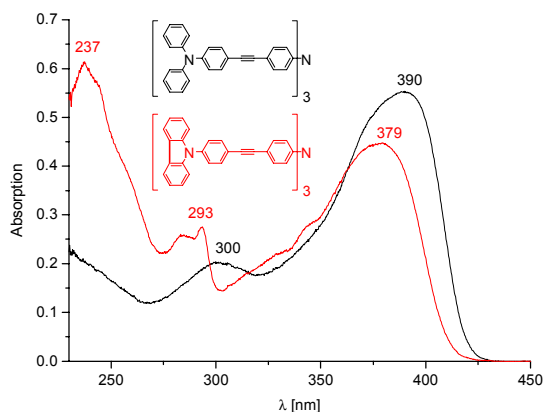
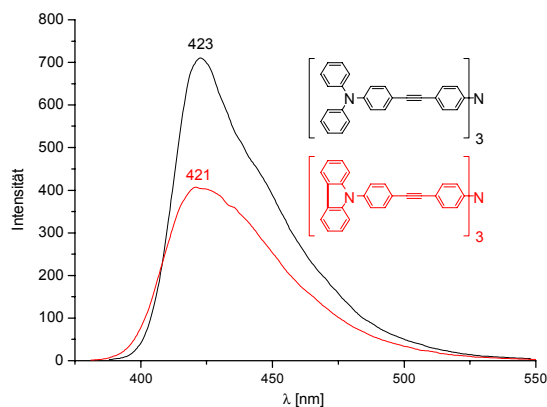
Tab. 10: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **29a-32**

Abb. 75: UV/VIS-Spektren von **29a**, **31a** und **32**Abb. 76: Emissions-Spektren von **29a**, **31a** und **32**

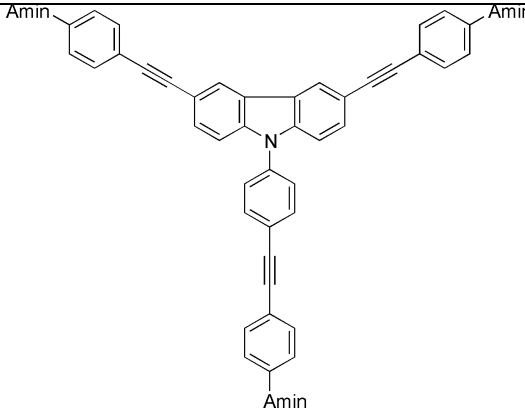
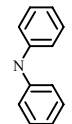
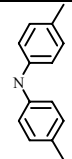
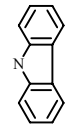
Während sich im Kern von Typ II ein Benzolring befindet, enthalten die Verbindungen mit radialer Struktur III im Zentrum ein Stickstoffatom. Die langwelligsten UV/VIS-Absorptionsmaxima, die Emissionsmaxima und die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **35a,b** und **37** in Methylchlorid sind in Tab. 11 dargestellt. Die Verbindungen absorbieren sehr intensiv ( $102000$ - $145000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mit Maxima bei  $\sim 390 \text{ nm}$  und einer weniger intensiven Bande bei  $\sim 300 \text{ nm}$ . Die Ausnahme bildet wiederum das Carbazolderivat **37** mit zwei intensiven Hauptbanden bei  $\sim 340$  bzw.  $379 \text{ nm}$  und vier wenig intensiven Nebenbanden bzw. Schultern. Die Dichlormethanolösungen der Substanzen emittieren intensiv (Fluoreszenzquantenausbeuten  $\phi = 0,56 - 0,79$ ) mit Maxima bei  $\sim 421 \text{ nm}$ . Erstaunlich ist die - trotz der größeren Molekülverstarrung von **37** gegenüber **35a** - geringere Intensität der Emission des Carbazolderivates ( $\phi = 0,56$ ). Die größte STOKES-Verschiebung wird bei der Carbazolverbindung mit  $42 \text{ nm}$  beobachtet.

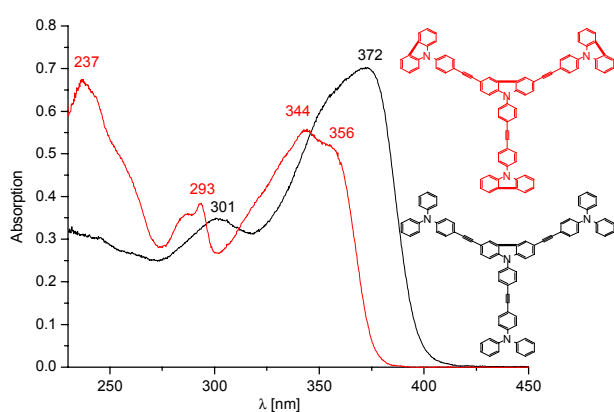
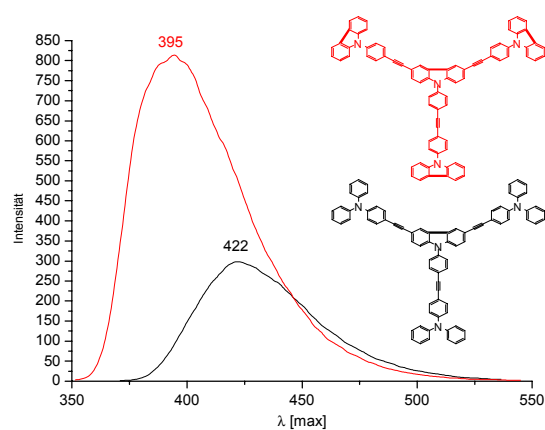
$\left[ \text{Amin}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{N}$ Typ III				
	Amin	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr.}}/\text{nm}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>35a</b>		390 (5,13)	423 (79 %, 380)	33 (2000)
<b>35b</b>		395 (5,16)	425 (74 %, 301)	30 (1787)
<b>37</b>		379 (5,01)	421 (56 %, 370)	42 (2632)

Tab. 11: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **35a,b** und **37**

Abb. 77: UV/VIS-Spektren von **35a** und **37**Abb. 78: Emission-Spektren von **35a** und **37**

Verbindungstyp IV unterscheidet sich vom Typ III dadurch, dass im zentralen Triphenylamin durch Verknüpfung zweier Phenylreste zum Carbazol die Flexibilität des Molekülzentrums verringert wurde (siehe Tab. 12). Die Absorptions- und Emissionscharakteristika der diarylamino-substituierten Verbindungen **36a,b** (s. Abb. 79, Abb. 80 und Tab. 12) sind nahezu identisch mit den nicht in zentraler Position verbrückten Derivaten **35a,b**, absorbieren aber ~20 nm kurzwelliger. Ein weiterer Unterschied ist die um 22 nm langwelligere Emission der Methylverbindung **36b** gegenüber **35b**. Die Ausnahme bildet wiederum die radial Carbazol-substituierte Verbindung **38** (s. Abb. 79) mit einer intensiven kurzwelligen Bande bei ~340 nm und einem Maximum bei 356 nm, das von einer intensiven Vorbande bei 344 nm begleitet wird. Weiterhin wurde eine wenig intensive Bande mit vorgelagerter Schulter bei ~290 nm beobachtet. Die höchste Fluoreszenzquantenausbeute wurde in Übereinstimmung mit allgemeinen Struktur-Fluoreszenz-Beziehungen<sup>111</sup> beim starren Carbazolderivat **38** gefunden.

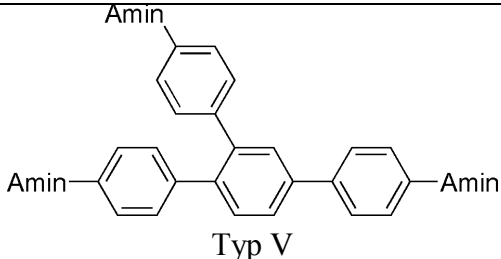
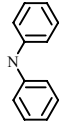
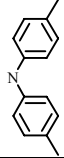
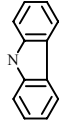
 Typ IV				
	Amin	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr.}}/\text{nm}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>36a</b>		372 (5,13)	422 (71 %, 360)	50 (3185)
<b>36b</b>		373 (5,09)	447 (75 %, 376)	74 (4438)
<b>38</b>		356 (5,01)	395 (99 %, 343)	39 (2773)

Tab. 12: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **36a,b** und **38**Abb. 79: UV/VIS-Spektren von **37a** u. **39**Abb. 80: Emissions-Spektren von **37a** u. **39**

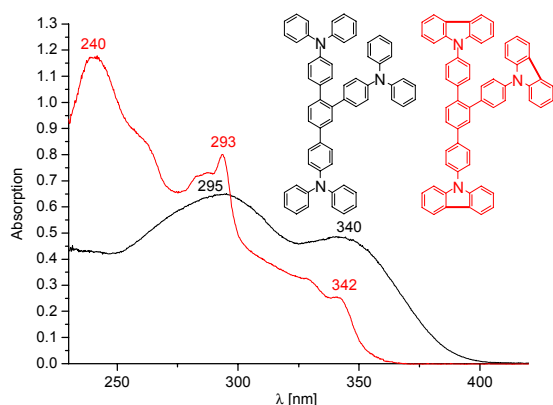
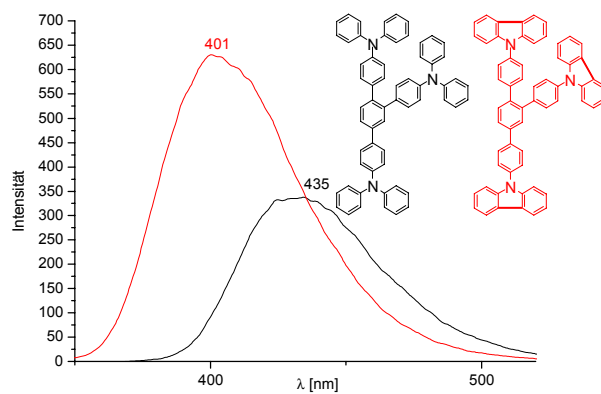
In der Verbindungsklasse V wurden drei TPA-Ethynyl-Einheiten zu den ethinfreien 1,2,4-Benzenen **39a-40** trimerisiert. Die triaryl-amino-substituierten Benzen-, „Trimere“ absorbieren

intensiv ( $52000\text{-}79000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) mit Maxima bei  $\sim 340 \text{ nm}$  und einer noch intensiveren kürzerwelligen Bande bei  $\sim 290 \text{ nm}$  (s. Abb. 81, Abb. 82 und Tab. 13). Die hypsochrome Verschiebung der Absorption im Kontrast zu vergleichbaren ethinylverbrückten Verbindungen vom Typ II ( $n=3$ ) ist erwartungsgemäß. Das Emissionsverhalten der beiden Verbindungsklassen II und V ist aber sehr ähnlich.

Das Carbazolderivat absorbiert mit drei, von Schultern begleiteten Banden, von denen die kurzwelligste die intensivste ist (vgl. Abb. 82). Das Maximum der Absorption wird bei  $342 \text{ nm}$  beobachtet. Die Dichlormethanlösungen der Substanzen emittieren stark zwischen  $401$  und  $443 \text{ nm}$  mit Fluoreszenzquantenausbeute von  $0,82\text{-}0,95$ . Wegen der bereits angesprochenen Struktur-Fluoreszenz-Beziehung<sup>111</sup> emittiert das rigidere Carbazolderivat intensiver.

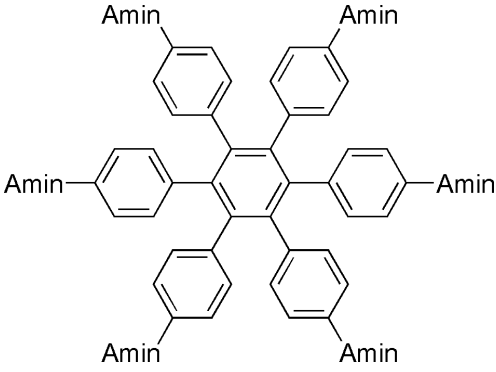
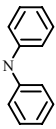
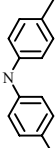
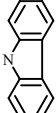
 Typ V				
	Amin	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>39a</b>		340 (4,90)	435 (87 %, 340)	95 (6423)
<b>39b</b>		346 (4,72)	443 (82 %, 346)	97 (6328)
<b>40</b>		342 (4,55)	401 (95 %, 330)	59 (4302)

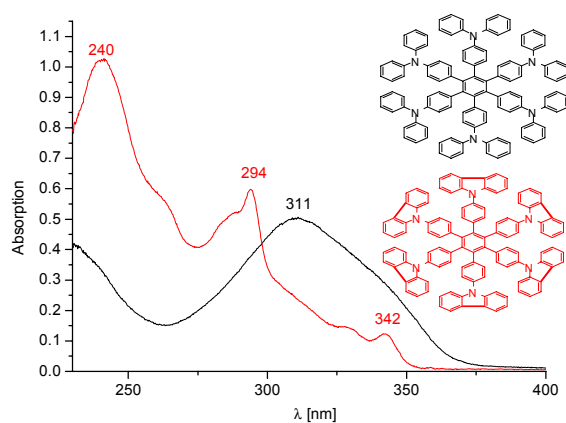
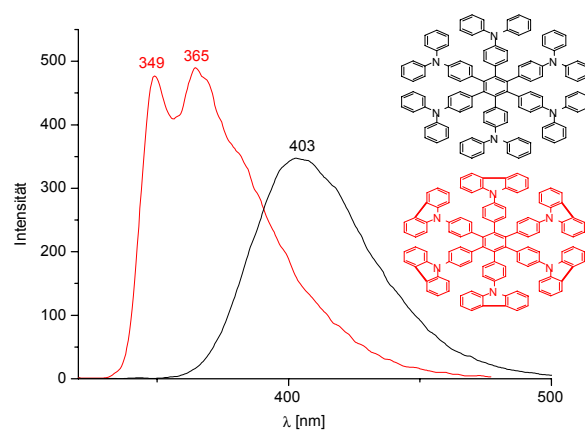
Tab. 13: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **39a,b** und **40**

Abb. 81: UV/VIS-Spektren von **39a** u. **40**Abb. 82: Emissions-Spektren von **39a** u. **40**

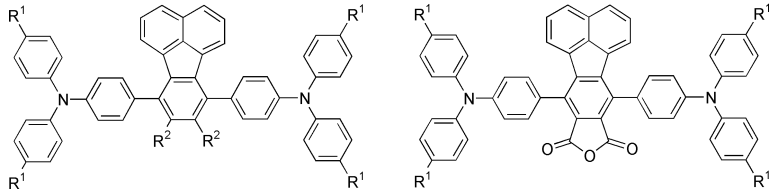
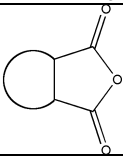
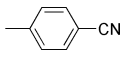
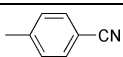
Im Gegensatz zur Verbindungsklasse V sind die Typ-VI-Verbindungen **41a-42** in allen sechs möglichen Position am Benzenring triaryl-amino- bzw. N-Phenylcarbazol-substituiert. Die „TPA-Tolan-Trimere“ absorbieren sehr stark ( $148000-178000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mit einer breiten, unstrukturierten Bande mit einem Maximum bei  $\sim 310 \text{ nm}$  (s. Tab. 14 und Abb. 83). Das Absorptionsspektrum von **42** ist nahezu identisch mit dem in 1,2,4-Position Phenylcarbazol-substituierten Benzen **40**. Die Dichlormethanolösungen der Substanzen emittieren zwischen  $365 \text{ nm}$  und  $418 \text{ nm}$  (vgl. Abb. 84). Die Verdoppelung der Triaryl-amino-Einheiten am zentralen Benzensegment in Verbindungsklasse VI gegenüber V führt erwartungsgemäß in etwa zu einer Halbierung der Fluoreszenzquantenausbeute ( $\phi=0,40-0,48$ ) (vgl. Tab. 14 und Tab. 15). Im Gegensatz zu allen bisher beobachteten Emissionsspektren wurde bei der Carbazolverbindung **42** eine zweite Emissionsbanden (vgl. Abb. 84) gefunden. Es wird deshalb angenommen, dass es während der Fluoreszenzlebensdauer nicht allen Carbazol-Einheiten möglich ist, in eine Ebene einzuschwenken. Den dabei planarer angeordneten Carbazol-Chromophoren wird aufgrund der besseren  $\pi$ -Überlappung die langwelligere Emissionsbande zugeschrieben (siehe auch Abb. 84).



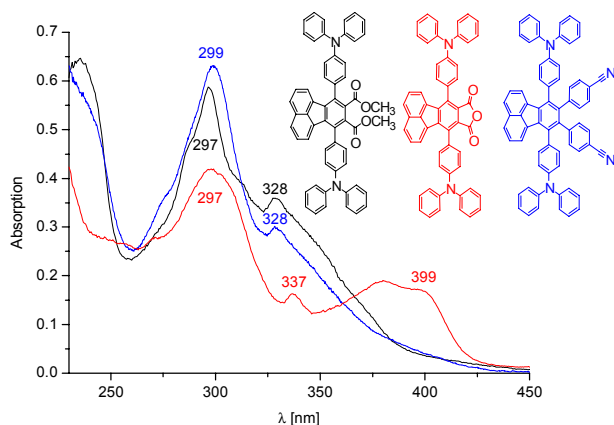
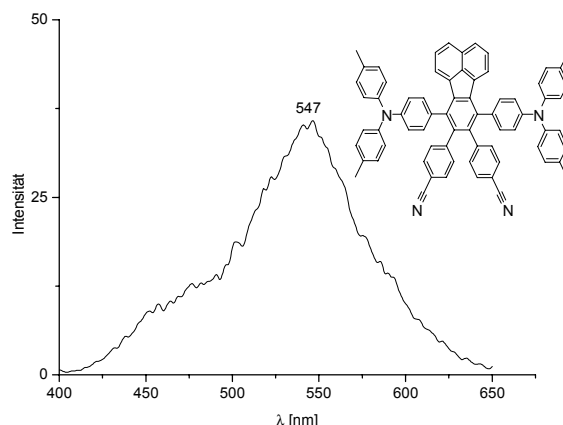
 Typ VI				
	Amin	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr.}}/\text{nm}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>41a</b>		311 (5,17)	403 (48 %, 311)	92 (7340)
<b>41b</b>		304 (5,25)	418 (46 %, 311)	114 (8971)
<b>42</b>		342 (4,59)	349; 365 (40 %, 294)	23 (1843)

Tab. 14: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **41a,b** und **42**Abb. 83: UV/VIS-Spektren von **41a** u. **42**Abb. 84: Emissions-Spektren von **41a** u. **42**

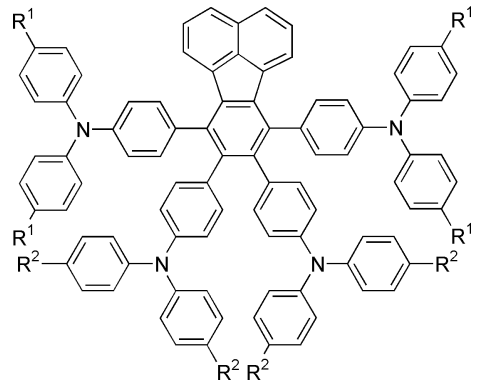
Im Strukturtyp VII wurde ein Fluoranthren-Grundkörper mit jeweils zwei Triarylamino- und Akzeptor-Einheiten substituiert. Die zugehörigen UV/VIS-Absorptionsmaxima, die Emissionsmaxima und die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **56-58b** in Metylenchlorid sind in Tab. 15 dargestellt. Bei allen Absorptionsspektren wird eine fast identische Feinstruktur aus einer intensiven kurzwelligen Bande bei ~300 nm und einer schwachen Bande bei 328 nm beobachtet. Eine zusätzliche Doppelbande im sichtbaren Bereich wird ausschließlich für die Absorption des cyclischen Anhydrids **57** bei einem Maximum von 399 nm gefunden. Die Bis(4-cyanophenyl)-substituierten Derivate fluoreszieren als einzige Verbindungen in dieser Substanzklasse sehr schwach (0,02-0,05) mit Maxima von 531-547 nm. Carbonyl-Gruppen sind aufgrund von intensiven Spin-Bahnkopplungen und nur geringen Energieunterschieden zwischen  $S_1$  und  $T_1$ -Zustand sehr gute Triplettgeneratoren (Schweratomeffekt). Von den Verbindungen **56a,b** und **57** war aufgrund der resultierenden stark dominanten ISC-Prozesse keine Fluoreszenz zu erwarten. Die STOKES-Shifts sind mit über 200 nm von allen spektroelektronisch charakterisierten Substanzen am größten. Zum einen begünstigen die Donor-Akzeptor-Substituenten die Ausbildung von niederenergetischen Anregungszuständen durch adiabatische Photoreaktionen und zum anderen scheint eine stark verdrillte Molekülstruktur im Grundzustand vorzuliegen. Das Zusammenspiel dieser Eigenschaften führt zu großen STOKES-Shifts. Die Effizienz der Fluoreszenz wird dabei aber stark zurückgedrängt.

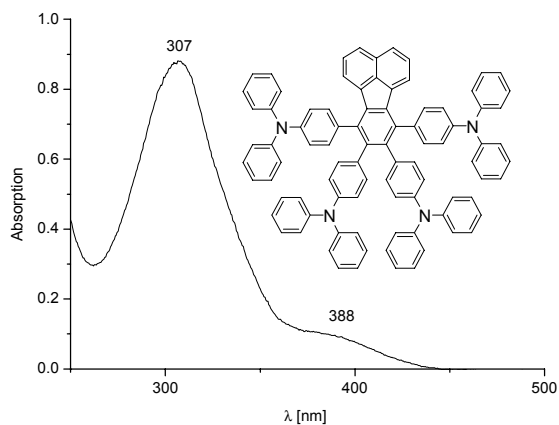
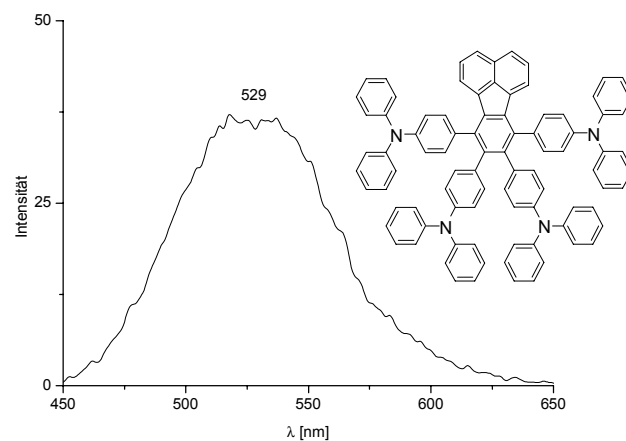
 Typ VII					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>56a</b>	H	-COOCH <sub>3</sub>	328 (4,67)	-	-
<b>56b</b>	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>		-	-
<b>57</b>	CH <sub>3</sub>		399 (4,40)	-	-
<b>58a</b>	H		328 (4,60)	531 (5 %, 320)	203 (11655)
<b>58b</b>	CH <sub>3</sub>		330 (4,47)	547 (2 %, 330)	217 (12021)

Tab. 15: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **54-56b**

Abb. 85: UV/VIS-Spektren von **56a**, **57** und **58a**Abb. 86: Emission-Spektrum von **58b**

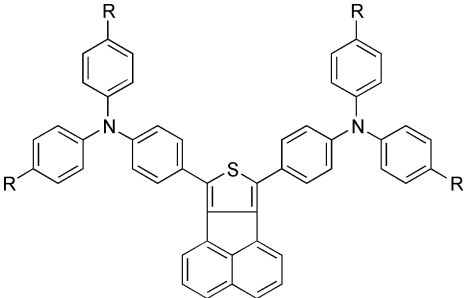
In Verbindungen des Typs VIII wurden vier Triaryl-amino-Einheiten an ein Fluoranthren-Grundgerüst geknüpft. Die synthetisierten Verbindungen vom Typ VIII (**59a-d**) absorbieren mit einer sehr intensiven Bande im Bereich von  $\sim 307$  nm und mit einem wenig intensiven, breiten Maximum bei  $\sim 390$  nm (vgl. Tab. 16). Die Dichlormethanolösungen der Verbindungen emittieren sehr schwach ( $\phi=0,04-0,08$ ) mit Maxima zwischen 529-544 nm. Der Austausch von zwei benachbarten TPA-Teilen in Verbindungen vom Typ VI gegen einen Acenaphthen-Fluorophor führt offensichtlich zu stark mit der Fluoreszenz konkurrierenden strahlungslosen Desaktivierungsprozessen. Die STOKES-Shifts sind im Vergleich zu der strukturverwandten Verbindungsklasse VI mit 141-154 nm wesentlich größer. Es wird darum vermutet, dass nicht nur die Triaryl-amino-Einheiten, sondern auch das an den inneren Benzenring angekoppelte Acenaphthen-Segment stark verdrillt beziehungsweise gespannt ist.

 Typ VIII					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr.}}/\text{nm}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>59a</b>	H	H	388 (4,09)	529 (7 %, 345)	141 (6870)
<b>59b</b>	CH <sub>3</sub>	H	397 (4,02)	538 (8 %, 335)	141 (6602)
<b>59c</b>	H	CH <sub>3</sub>	388 (4,16)	541 (8 %, 335)	153 (7289)
<b>59c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	390 (4,05)	544 (4 %, 345)	154 (7259)

Tab. 16: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **59a-d**Abb. 87: UV/VIS-Spektrum von **59a**Abb. 88: Emissions-Spektrum von **59a**

Der Verbindungstyp IX enthält als Chromophor das Acenaphtho[1,2-c]thiophen, welches in 7,9-Position mit zwei TPA-Donoren substituiert ist. In Tab. 17 sind die langwelligsten UV/VIS-Absorptionsmaxima, die Emissionsmaxima und die Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **60a,b** in Methylenchlorid dargestellt. Diese Verbindungsklasse absorbiert mit Maxima zwischen 391 und 397 nm. Bei Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel zeigen die Verbindungen im Fluoreszenzspektrum eine Bande mit einem

Maximum bei 504 nm und 517 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute fällt für beide Verbindungen (thermische Desaktivierungsprozesse durch verdrillte Konformationen) sehr gering aus ( $\phi=0,04-0,08$ ). Eine weitere Desaktivierung durch den Ersatz des Benzenrings in Verbindungen vom Typ VIII durch den Thiophenring führt nicht wie zu erwarten wäre zu einer weiteren Verringerung der Emission durch den Schweratomeffekt des Schwefels. Die STOKES-Shifts ergeben sich zu 113 nm und 120 nm.

 IX				
	R	$\lambda_{\max}$ [nm] (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\phi$ , $\lambda_{\text{anr./nm}}$ )	SS [nm] ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>60a</b>	H	391 (4,60)	504 (8 %, 391)	113 (5734)
<b>60b</b>	CH <sub>3</sub>	397 (4,65)	517 (6 %, 397)	120 (5847)

Tab. 17: Absorptions- und Fluoreszenzdaten von **60a,b**

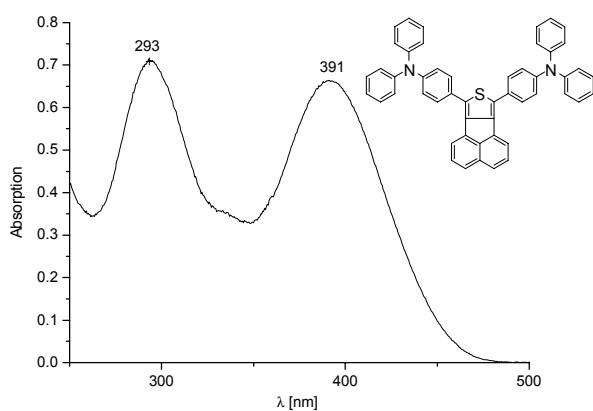


Abb. 89: UV/VIS-Spektrum von **60a**

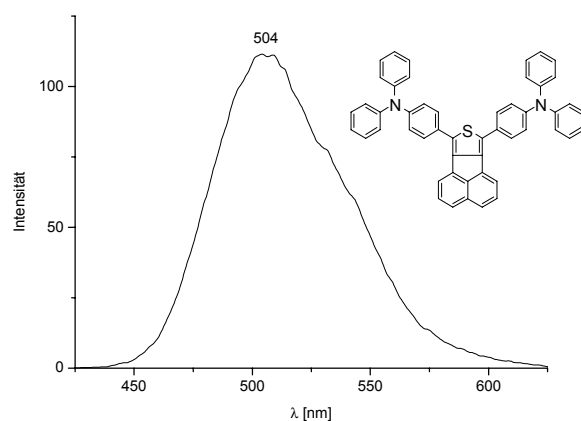


Abb. 90: Emissions-Spektrum von **60a**

Aus den Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften aller synthetisierten Verbindungsklassen und insbesondere der Fluoreszenzeigenschaften lassen sich folgende allgemeine Aussagen treffen.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindungen hat die Verbrückung der als Lochformationsgruppe fungierenden Triarylamin- bzw. 9-Phenylcarbazol-Einheiten. Über Ethinyl-Segmente mit dem Substrat verbundene TPA-Gruppen (z.B. **32**) absorbieren und emittieren gegenüber vergleichbaren Verbindungen, die direkt an das Substrat gebunden sind, (z.B. **41b**) um bis zu 100 nm langwelliger. Hingegen sind die Fluoreszenzquantenausbeuten nahezu unabhängig von der Art der Verbrückung (vgl. **29a** und **39a**)

Die unterschiedlichen Arylamino-Substituenten sowie deren Anzahl im Gesamtmolekül bestimmen maßgeblich die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden. Triphenylamine absorbieren und emittieren deutlich langwelliger (~30 nm) als die synthetisierten Carbazol-Vertreter. Die bei der Verbrückung einer Diphenylamin-Einheit zu Carbazol erwartete deutlich intensivere Emission (Verstarrung der Molekülstruktur), wurde nur bei wenigen Derivaten beobachtet. Der Austausch von Triphenylamin gegen Phenyl-di-p-tolylamin führt zu einer geringfügig bathochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima. Die methylierten Verbindungen emittieren 15-30 nm langwelliger und oft weniger intensiv. Mit steigender Anzahl an TPA-Einheiten im Molekül wird mit Ausnahme der Verbindungsklasse VI gegenüber V eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionswellenlänge beobachtet. Die Fluoreszenzquantenausbeute verringert sich dabei mit jedem weiteren Triarylmino-Substituent (offensichtlich thermische Desaktivierung durch verdrillte Konformationen). Auch durch die Wahl der Kopplungssubstrate können die Absorptions- und Emissionseigenschaften effektiv gesteuert werden. Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt beim Austausch eines Benzensegmentes gegen Fluoranthren oder Acenaphtho[1,2-c]thiophen, der zu einer Vergrößerung der Emissionswellenlänge um ca. 100 nm und zu sehr großen Stokes-Shifts von bis zu 154 nm führt. Tauscht man zwei TPA-Donor-Einheiten in diesem Strukturtyp gegen 4-Cyanophenyl-Substituenten aus, so treten noch größere Stokes-Shifts (217 nm) auf. Der Einsatz dieser Verbindungen als potentielle Emittersubstanzen wird aber durch sehr geringe Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\phi=2-8\%$ ) begrenzt. Die große Stokes-Verschiebungen könnte aber die Effektivität beim Einsatz als Lochleitermaterialien in Lumineszenzdisplays - bedingt durch die geringere Lichtabsorption - verbessern. Der Austausch des zentralen Benzensegments gegen Thiophen-Einheiten bewirkt eine schwache Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionswellenlänge,

---

wohingegen eine Biphenylsubstitution zu einer geringen Blauverschiebung führt. Große Stokes-Verschiebungen von bis zu 100 nm konnten auch durch das Verbinden von zwei Triarylamin-Einheiten mit einer langen Kette von Phenylethynyl-Einheiten erreicht werden. Dieser Verbindungstyp emittiert aber durch die Erhöhung von Desaktivierungskanäle nur noch halb so intensiv ( $\phi \sim 50\%$ ) wie über zwei Ethinyl-Einheiten verknüpfte TPA-Einheiten ( $\phi = 99\%$ ).

## 5.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Ein wichtiges Kriterium für die Lochleitereigenschaften einer Verbindung ist ihr Oxidationsverhalten. Die bekannten organischen Lochleitermaterialien besitzen Oxidationspotentiale im Bereich von 0,8-1,1 V. Neben dem Bestreben, Verbindungen mit energetisch hochliegendem HOMO zur Verfügung zu haben, ist die Reversibilität der Oxidation von Interesse. Ein charakteristisches Merkmal der neuen Strukturen sind zwei bis sechs, - durch sp-Kohlenstoffbrücken und Phenyl- bzw. Thiophen-Einheiten gekoppelte - Triarylamin- oder N-Phenylcarbazolhaltige Einheiten. Diese Strukturmerkmale sollten sich stark in den Redox-Eigenschaften der Verbindungen widerspiegeln. Zur Beurteilung der Donatoreigenschaften erfolgte die Bestimmung der Oxidationspotentiale aller Verbindungen in Methylenchlorid mit Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>) als Lösungsmittel-Elektrolyt-System. Die Gleichgewichtspotentiale bzw. Oxidationspotentiale, die man aus elektrochemischen Messungen erhält, wurden auf die Referenzelektrode der gesättigten Kalomelektrode (SCE) bezogen. Alle Messungen wurden mittels Ferrocen als internem Standard geeicht. Der Bezugspunkt zwischen der elektrochemischen und der Vakuumenergie-Skala ist die Normalwasserstoffelektrode (NHE), deren Potential mit 4,6 eV<sup>112</sup> unterhalb des Vakuumniveaus angegeben wird. Die Normalwasserstoffelektrode stellt in der elektronischen Energieskala wiederum einen Bezugspunkt dar und besitzt den Wert 0 V. Für die Bezugselektrode SCE, deren Potential gegenüber NHE mit +0,25 V<sup>113</sup> angegeben wird, ergibt sich daher ein Umrechnungsfaktor von 4,85 eV in Bezug auf das Vakuumniveau. Bei diesen Berechnungen handelt es sich aber nur um grobe Abschätzungen, da die Temperatur, das verwendete Lösungsmittel und das Leitsalz einen maßgeblichen Einfluss auf die Lage der Potentiale haben können.

Aus der Differenz der Peakspitzenpotentiale ( $\Delta E_p = E_{ox} - E_{red}$ ) (vgl. auch Abb. 91) kann man feststellen, ob der Redox-Prozess elektrochemisch reversibel, quasireversibel oder irreversibel ist. Ein eindeutig reversibler Elektronentransfer ergibt einen von der Konzentration und von der Potentialänderungsgeschwindigkeit ( $v = dE/dt$ ) unabhängigen Wert von 58 mV<sup>114</sup>. Wächst  $\Delta E_p$  mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, d.h. verschiebt sich der Oxidationspeak in positive und der Reduktionspeak in negative Richtung auf der Potentialskala, so handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um einen quasireversiblen Elektronentransfer. Für eine elektrochemisch irreversible Reduktion lässt sich kein Wert für  $\Delta E_p$  bestimmen, da bedingt durch einen extrem langsamen Ladungstransfer kein Rückpeak entsteht.



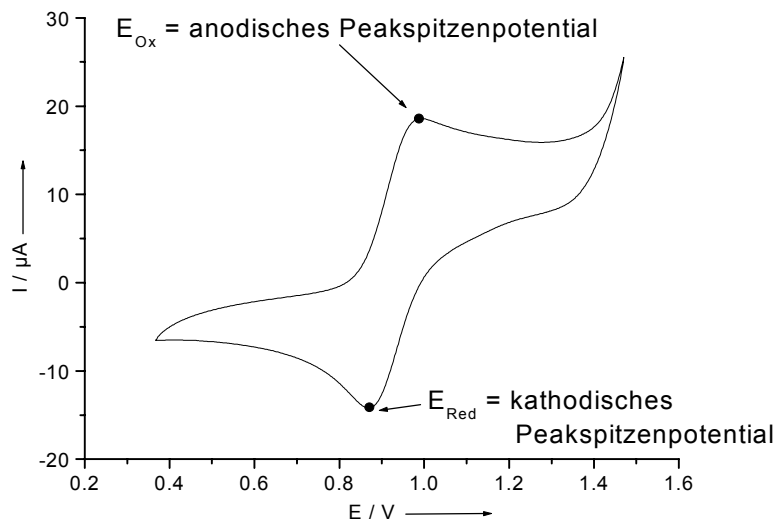


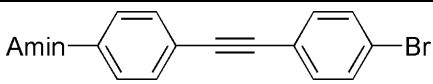
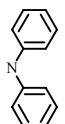
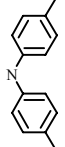
Abb. 91: Potentiale in einem Cyclovoltammogramm

Sowohl die entschützten Acetylene **12a,b** und **13** als auch die Trimethylsilyl-substituierten Verbindungen **10a,b** und **11** zeigen erwartungsgemäß nur einen Reduktions- und Oxidationspeak für die Triarylamino-Gruppierung mit einem Halbstufenpotential  $E_{1/2}=(E_{ox}+E_{red})/2$  von 1,07 V und 0,96 V (vgl. Tab. 18) Das Redoxverhalten der N-Phenylcarbazol-enthaltenden Verbindungen **11** und **13** wurde als nicht reversibel eingestuft und wird im Verlauf dieser Arbeit an ähnlichen Verbindungen näher beschrieben.

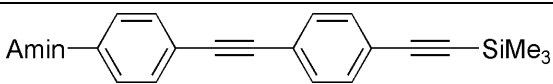
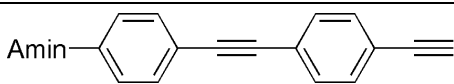
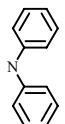
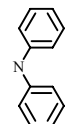
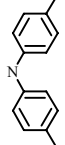
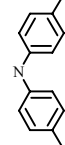
Amin-- $\equiv$ -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				Amin-- $\equiv$			
	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{HOMO}/eV$ )	$\Delta E_p$ [mV]		Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{HOMO}/eV$ )	$\Delta E_p$ [mV]
<b>10a</b>		1,07 (5,92)	91	<b>12a</b>		1,07 (5,92)	149
<b>10b</b>		0,94 (5,79)	103	<b>12b</b>		0,96 (5,79)	117
<b>11</b>		nicht reversibel	-	<b>13</b>		nicht reversibel	-

Tab. 18: Halbstufenpotentiale von **10a-13**

Auch die bei der Synthese von Phenylethynyl-erweiterten Lochleiter anfallenden 4-Bromphenyl-, Ethynyl- und Trimethylsilylethynyl-substituierten Verbindungen (siehe Tab. 19 u. Tab. 20) zeigen nur eine nicht aufgelöste Welle bei 1,07 V und 0,92 V. Es wird aber deutlich, dass erwartungsgemäß die methylierten Vertreter leichter zu oxidieren sind. Diese Eigenschaft setzt sich auch bei allen anderen Verbindungen fort.

			
Verbindung	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ )	$\Delta E_p$ [mV]
<b>14a</b>		1,07 (5,92)	105
<b>14b</b>		0,92 (5,77)	95

Tab. 19: Halbstufenpotentiale von **14a,b**

							
a	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ )	$\Delta E_p$ [mV]		Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ )	$\Delta E_p$ [mV]
<b>15a</b>		1,05 (5,90)	87	<b>16a</b>		1,05 (5,90)	93
<b>15b</b>		0,93 (5,78)	83	<b>16b</b>		0,93 (5,78)	113

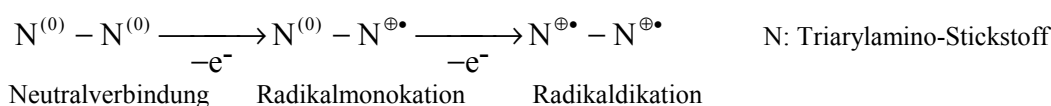
Tab. 20: Halbstufenpotentiale von **15a,b** und **16a,b**

Die Cyclovoltammogramme der beiden einfachsten Homologen der synthetisierten linearen Zielsubstanzen **17a,b** besitzen zwei reversible Wellen bei 0,79 V (**17b**)/0,90 V (**17a**) und jeweils bei  $\sim 1$  V. Beide Oxidationen sind nahezu reversibel und zwei Einelektronenübergängen zuzuordnen. Um die Delokalisierung zwischen zwei Redoxzentren zu beschreiben, dient die Komproportionierungskonstante ( $K_C = 10^{(\Delta E/0,059)}$ , wobei  $\Delta E$  die Differenz der beiden Oxidationspotentiale ist) der ersten Zwischenstufe (z.B. das Produkt des ersten Elektronentransfers).

$K_C < 100$	Robin-Day-Klasse I	keine Delokalisierung der beiden Redoxzentren
$100 < K_C < 10^6$	Robin-Day-Klasse II	geringe - mittlere Delokalisierung der beiden Redoxzentren
$K_C > 10^6$	Robin-Day-Klasse III	vollständige Delokalisierung der beiden Redoxzentren

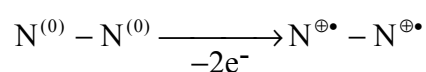
Tab. 21: Robin-Day-Klassen zur Beurteilung der Abhängigkeit zweier Redoxzentren

Beide Verbindungen sind mit Komproportionierungskonstanten von 1661 (**17a**) und 3625 (**17b**) in die Robin-Day Klasse II<sup>115</sup> (vgl. Tab. 21) einzuordnen. Das bedeutet, obwohl die Verbindungen einen gewissen Grad von Delokalisierung aufweisen, können beide Triarylamino-Redoxzentren als individuell betrachtet werden



Die beiden reversiblen Redoxstufen können daher als Triarylaminomonokation und Triarylaminodikation beobachtet werden (vgl. Tab. 22 und Abb. 93). Bei den Produkten des ersten Elektronentransfers ( $\text{N}^{(0)} - \text{N}^{\oplus\bullet}$ ) handelt es sich um gemischte Valenz-Zwischenstufen (mixed valence intermediates). Durch den Ladungsaustausch zwischen den beiden Redoxzentren  $\text{N}^0$  und  $\text{N}^+$  ( $\text{N}^{(0)} - \text{N}^{\oplus\bullet} \rightarrow \text{N}^{\oplus\bullet} - \text{N}^{(0)}$ ) können niederenergetische Intervalence-Charge-Transfer-(IV-CT)-Banden entstehen, die sich im NIR-Bereich von 1400-1700 nm in Absorptionsspektren zeigen sollten<sup>116</sup>. Genaue Aussagen über die Existenz dieser Zustände können nur durch spektroelektrochemische Untersuchungen getroffen werden. Charakteristisch für „normale“ Triarylamino-Radikalkationen sind Absorptionsbanden zwischen 600-1000 nm<sup>116</sup>.

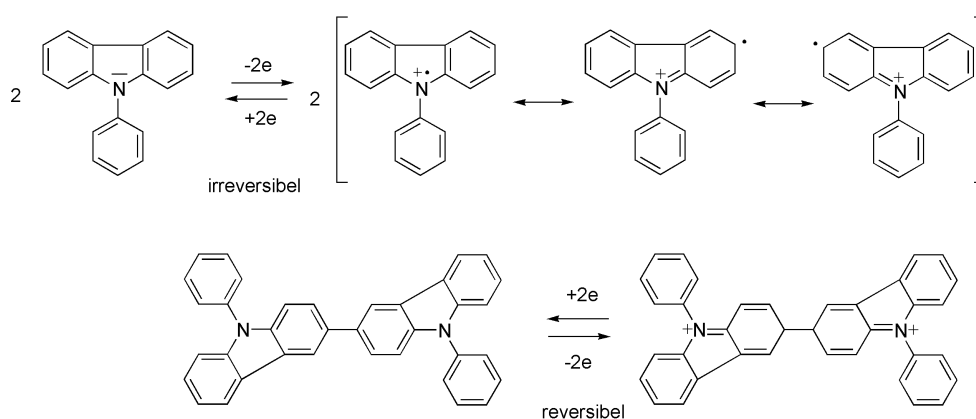
Dagegen zeichnen sich Robin-Day-Klasse-I-Verbindungen<sup>115</sup> durch die vollständige Separation der Redoxzentren aus und die Oxidation kann durch



beschrieben werden. Beide Oxidationen erfolgen bei nahezu gleichem Potential und unterscheiden sich von einem reversiblen Einelektronentransfer nur durch die verdoppelten Peakströme. In diese Klasse können alle weiteren Materialien der Verbindungsklasse I

eingordnet werden (vgl. Tab. 22 und Abb. 95). Es liegt nahe, dass durch die zunehmende Vergrößerung der Abstände zwischen den Triaryl-amino-Einheiten über die Insertion von Phenylethynyl- bzw. Thiophenacetylen-Einheiten die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren aufgehoben wird.

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung des Phenylcarbazolvertreter **18** (siehe Abb. 94) beobachtet man nach dem Durchlaufen des ersten Redoxzyklus zwei breite Oxidationspeaks bei 1,04 V und 1,27 V und zwei Reduktionspeaks bei 0,67 V und 0,92 V. Das anodische Potential bei 1,27 V korreliert sehr gut mit dem Oxidationspotential von N-Phenylcarbazol ( $1,26 \text{ V}^{117}$ ). Nach dem zweiten Durchlauf entsteht ein dritter Oxidationspeak mit kleinerem Wert bei  $\sim 0,7 \text{ V}$ . Bei mehrmaliger Wiederholung des Zyklus verschwindet der Oxidationspeak bei 1,27 V und die Peakströme aller weiteren Signale erhöhen sich mit jedem Durchlauf. Das Thiophen-Derivat **20** zeigt ein ähnliches Oxidationsverhalten. Der Redoxverlauf kann mit der Bildung von Carbazolyl-Radikal-Kationen (vgl. Abb. 92) interpretiert werden; gefolgt von der leicht möglichen Rekombination dieser in 3- bzw. 6-Position substituierten Verbindungen zu dimeren bzw. polymeren Folgeprodukten. Für die zunehmenden Ströme des quasireversibel oxidierbaren Kupplungs-Produkts wird die Filmbildung an der Arbeitselektrode und die damit verbundene Konzentrationserhöhung verantwortlich gemacht. Die Blockierung der Kohlenstoffatome in Position 3 und 6 durch Aryl-, Alkyl-, Alkoxy-, und Halogenreste führt zu einem reversiblen Kurvenverlauf<sup>117</sup> und untermauert damit den vorgeschlagenen Redoxverlauf.

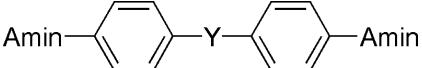
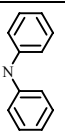
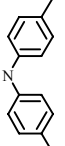
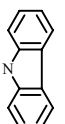
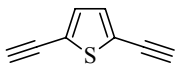
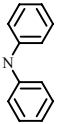
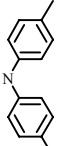
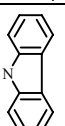
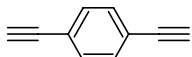
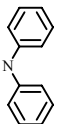
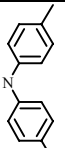
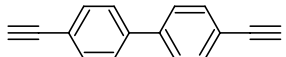
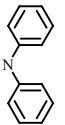
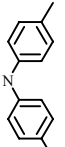


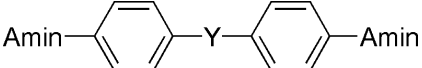
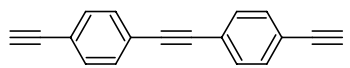
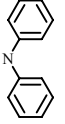
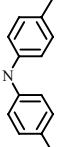
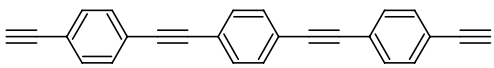
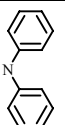
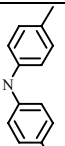
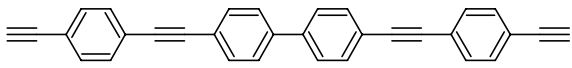
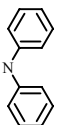
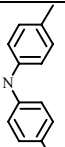
dimeres Oxidationsprodukt des N-Phenylcarbazols

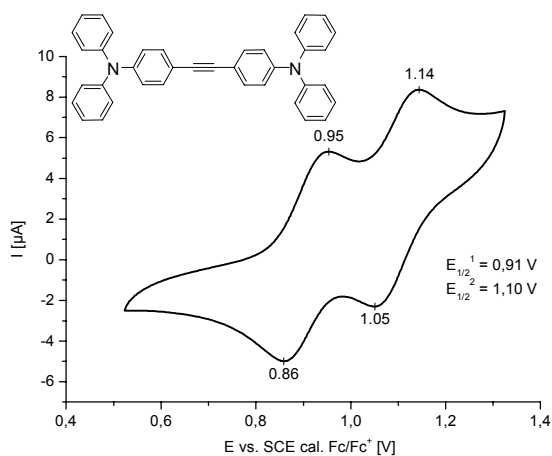
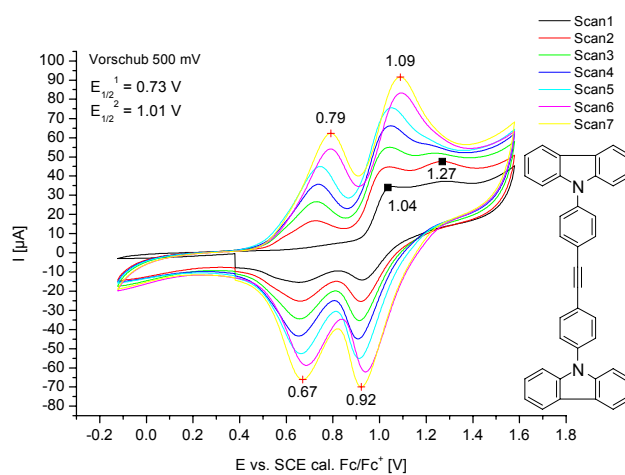
Abb. 92: Verlauf der elektrochemischen Dimerisierung am Beispiel von N-Phenylcarbazol

Die Oxidationspotentiale der untersuchten Carbazole sind generell um  $\sim 0,3 \text{ V}$  positiver als die der entsprechenden nicht verbrückten Triarylamine. Die geringe Neigung der Carbazole zur

Abgabe eines Elektrons ist auf die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Aminstickstoff in das aromatische  $14\pi$ -Elektronensystem des Carbazols zurückzuführen.

 Verbindungsklasse I				
Y		Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ )	$\Delta E_p$ [mV]
≡	<b>17a</b>		0,90; 1,09 (5,75)	77; 89
	<b>17b</b>		0,79; 1,00 (5,64)	157; 165
	<b>18</b>		nicht reversibel	-
	<b>19a</b>		1,02 (5,87)	159
	<b>19b</b>		0,92 (5,77)	149
	<b>20</b>		nicht reversibel	-
	<b>21a</b>		1,06 (5,91)	139
	<b>21b</b>		0,94 (5,79)	202
	<b>22a</b>		1,04 (5,89)	149
	<b>22b</b>		0,92 (5,77)	113

<div style="text-align: center;">  <p>Amin—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—Y—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—Amin</p> <p>Verbindungsklasse I</p> </div>				
Y		Amin	E <sub>1/2</sub> vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] (E <sub>HOMO</sub> /eV)	ΔE <sub>p</sub> [mV]
	23a		1,04 (5,89)	91
	23b		0,92 (5,77)	91
	24a		1,03 (5,88)	117
	24b		0,92 (5,77)	85
	25a		1,06 (5,91)	115
	26b		0,92 (5,77)	99

Tab. 22: Halbstufenpotential von **17a-26b**Abb. 93: CV von **17**Abb. 94: CV von **18**

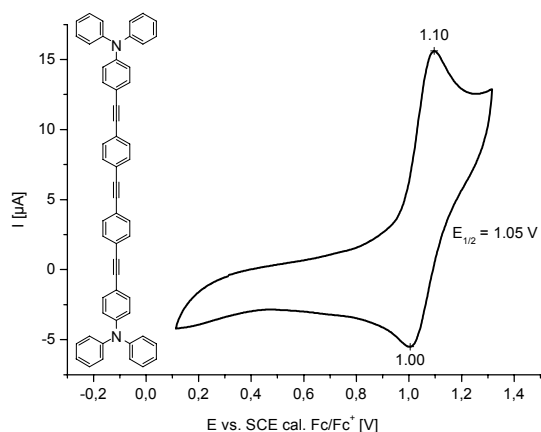
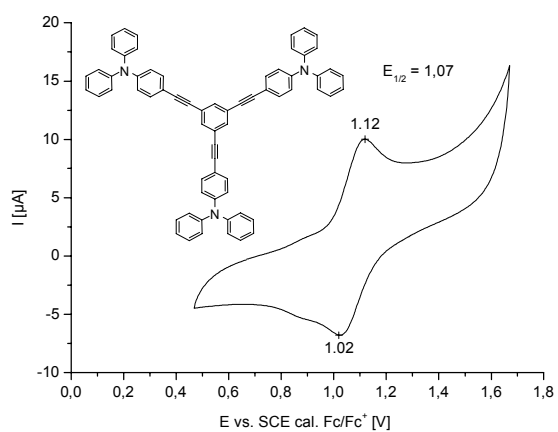
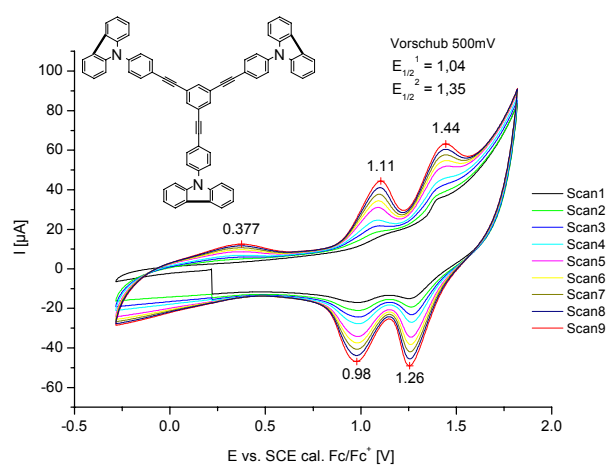


Abb. 95: CV von **23a**

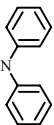
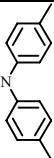
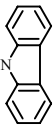
Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der symmetrischen mit 3 bis 6 Triarylminoacetylen-Einheiten substituierten Benzene zeigen nur eine reversible Redoxstufe bei  $\sim 0,95\text{-}1,07\text{ V}$  (vgl. Tab. 23). Nur bei den nicht methylierten drei und vierfach TPA-ethinyl-substituierten Derivaten zeichnet sich eine schwache Welle bei  $\sim 0,88\text{ V}$  ab (siehe z.B. **29a** in Abb. 96), die auf eine sehr geringe IV-CT Wechselwirkung über zwei Stickstoff-Redoxzentren schließen lässt. Die Redox-Eigenschaft des Carbazolderivats **30** unterscheidet sich wesentlich von den beschriebenen Eigenschaften der nicht verbrückten Triarylaminverbindungen (siehe Abb. 97). Im ersten Durchlauf wird eine Oxidationsstufe bei  $1,44\text{ V}$  beobachtet, die auch im weiteren Verlauf nicht verschwindet, sondern kontinuierlich ansteigt. Diese wird wiederum dem Carbazolyl-Radikal-Kation zugeschrieben. Zusätzlich zu den anodischen Peaks bei  $0,98\text{ V}$  und  $1,26\text{ V}$  bildet sich eine neue Oxidationsstufe bei  $1,11\text{ V}$ . Die angenommene Ablagerung der Oxidationsprodukte auf der Arbeitselektrode führt wiederum zum starken Anstieg der Peakströme. Dass die Peakströme beim Potential des ersten Oxidationsschritts nicht abnehmen, sondern mit zunehmender Cyclenzahl steigen, weist auf die Bildung von polymer vernetzten Folgeprodukten hin.

n		Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}$ /eV)	$\Delta E_p$ [mV]
3	<b>29a</b>		0,88; 1,07 (5,73)	22; 91
	<b>29b</b>		0,94 (5,79)	103
	<b>30</b>		nicht reversibel	-
4	<b>31a</b>		0,89; 1,07 (5,74)	23; 87
	<b>31b</b>		0,95 (5,80)	117
6	<b>32</b>		0,96 (5,81)	119

Tab. 23: Halbstufenpotentiale von **29a-32**Abb. 96: CV von **29a**Abb. 97: CV von **30**



Die dreifach triarylaminoethynyl-substituierten Triphenylamine zeigen drei reversible Redoxstufen (vgl. z.B. **35a** in Abb. 98). Die beiden Potentiale bei 0,88V/0,84V und 1,03V/0,92V liegen in vergleichbaren Regionen wie die durch zwei Triarylaminoeinheiten über eine Acetylen-Einheit verbrückten Verbindungen. Die zusätzliche Redoxstufe bei 1,19V/1,15V kann nicht eindeutig einem Arylnitrogenatom zugeordnet werden (siehe auch Tab. 24). Der Redoxverlauf des Carbazolderivats ist nahezu identisch mit der bereits beschriebenen dreifach TPA-Acetylen substituierten Carbazolverbindung. Zusätzlich zu den Potentialen bei 1,19 V und 1,47 V tritt aber noch eine weitere quasireversible Redoxstufe bei ungewöhnlich niedrigem Potential von 0,47 V auf, die ohne weitere Untersuchungen nicht interpretiert werden kann (vgl. Abb. 99).

$\left[ \text{Amin}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{N}$			
	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}$ /eV)	$\Delta E_p$ [mV]
<b>35a</b>		0,88; 1,03; 1,19 (5,73)	65; 129; 88
<b>35b</b>		0,84; 0,92; 1,15 (5,69)	43; 55; 77
<b>37</b>		nicht reversibel	-

Tab. 24: Halbstufenpotentiale von **35a,b** und **37**

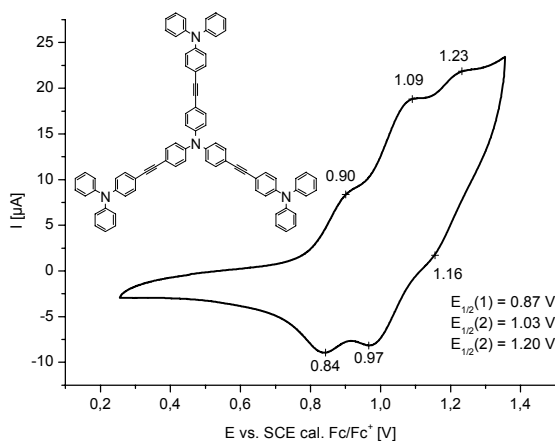


Abb. 98: CV von **35a**

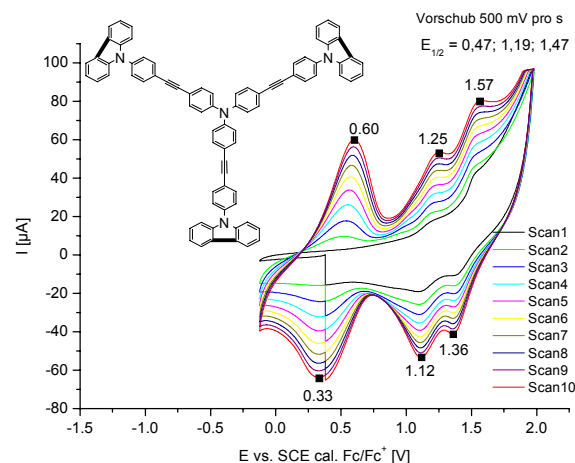
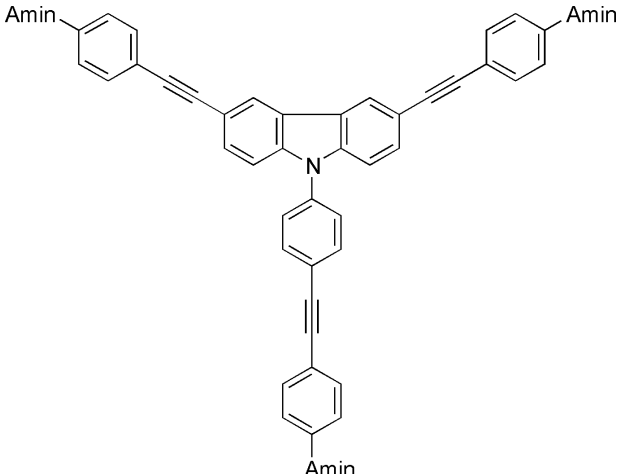
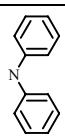
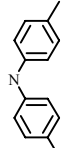
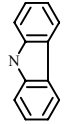
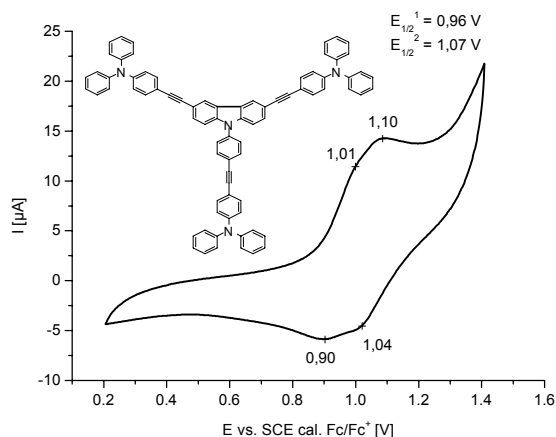
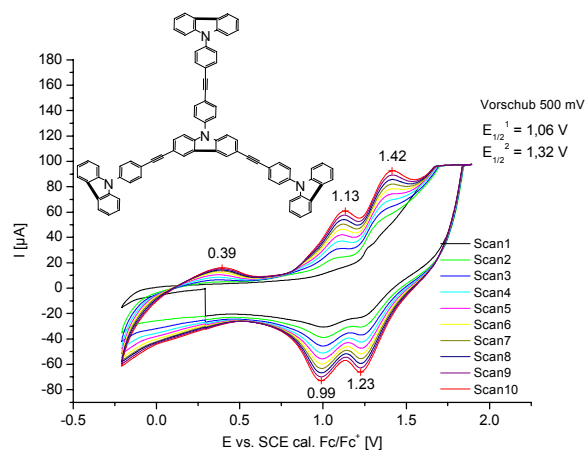


Abb. 99: CV von **37**

Das dreifach triphenylaminoethinyl-substituierte N-Phenylcarbazol **36a** zeigt zwei schlecht separierte reversible Redoxstufen bei 0,95 V und 1,07 V. Bei dem entsprechenden methylierten Derivat **36b** dagegen wird nur eine reversible Welle bei 0,91 V beobachtet (vgl. Tab. 25 und Abb. 100). Wegen der niedrigen Oxidationspotentiale beider Verbindungen wird vermutet, dass die zentrale N-Phenylcarbazol-Einheit unter den gewählten Bedingungen nicht oxidiert wird. Die Carbazolverbindung **38** zeigt im ersten anodischen Scan ein vergleichbares Potential wie Phenylcarbazol bei 1,3 V. Im darauffolgenden kathodischen Scan findet sich der entsprechende Phenylcarbazol-Reduktionspeak bei 1,2 V. Ein weiteres Potential wird bei 1,0 V beobachtet, welches der Bildung von Dimeren bzw. Polymeren zugeordnet wird. In den nachfolgenden 9 Cyclen finden sich zunehmende Ströme für die Kupplungsprodukte bei Halbstufenpotentialen von 1,0 V und 1,3 V. Weiterhin bildet sich eine anodische Welle bei 0,4 V aus, die nicht von einem Rückpeak begleitet wird (vgl. Abb. 101)

			
	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}$ /eV)	$\Delta E_p$ [mV]
<b>36a</b>		0,95; 1,07 (5,80)	110; 60
<b>36b</b>		0,91 (5,76)	115
<b>38</b>		nicht reversibel	-

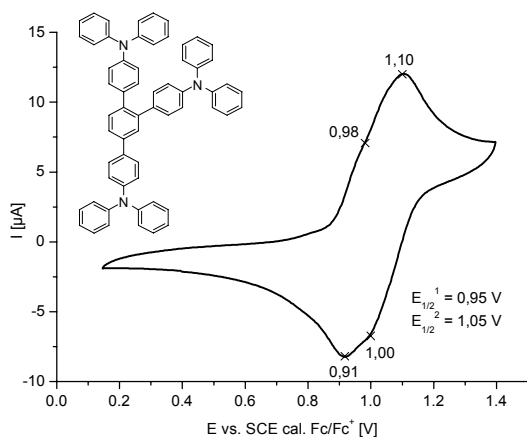
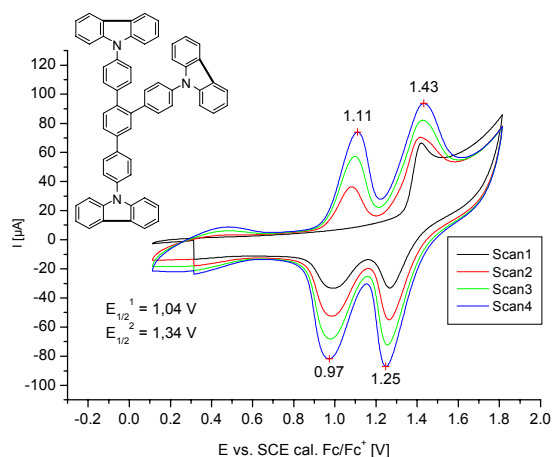
Tab. 25: Halbstufenpotentiale von **36a,b** und **38**

Abb. 100: CV von **36a**Abb. 101: CV von **38**

Die in 1,2,4-Position dreifach triaryl-amino-substituierten Benzene (**39a,b**) bilden zwei reversible bis quasireversible und sehr schlecht separierte Redoxstufen aus (0,83V/0,92V (**39b**); 0,95/1,05(**39a**)). Die Methylgruppen im Derivate **39b** erhöhen durch ihren positiven induktiven Einfluss die Elektronendichte im Molekül und verringern damit das Oxidationspotential beider Potentialstufen um ca. 0,1V (vgl. Tab. 26 und Abb. 102). Das Derivat **40** zeigt den klassischen irreversiblen Redoxverlauf analog zu N-Phenylcarbazol (vgl. Abb. 103).

	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ )	$\Delta E_p$ [mV]
<b>39a</b>		0,95; 1,05 (5,80)	67; 99
<b>39b</b>		0,83; 0,92 (5,68)	100; 103
<b>40</b>		nicht reversibel	-

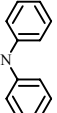
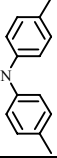
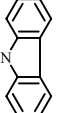
Tab. 26: Halbstufenpotentiale von **39a-40**

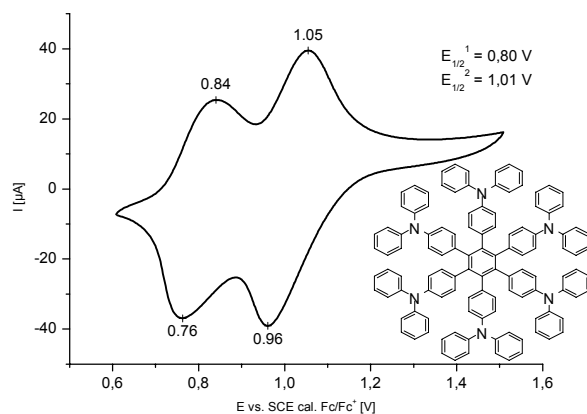
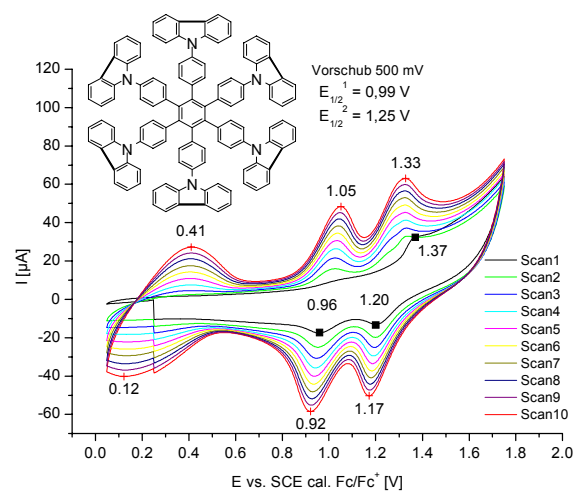
Abb. 102: CV von **39a**Abb. 103: CV von **40**

Die sechsfach TPA-substituierten Verbindungen **41a,b** zeigen zwei reversible bis quasireversible Redoxstufen bei ca. 0,8 V und 1,0 V. Allerdings steigen die Peakströme bei gleichbleibenden Potentialen stetig an (vgl. Tab. 27 und Abb. 104). Die Zuordnung der beiden Wellen ist nicht eindeutig. Denkbar wäre aber die Bildung von einfach ( $M^+$ ) und zweifach ( $M^{2+}$ ) oxidierten Spezies, die auch in entsprechenden ESI-Massenspektren beobachtet werden.

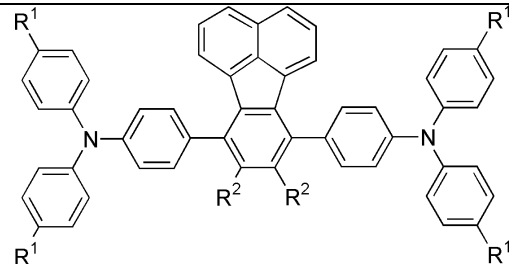
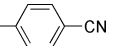
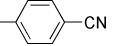
Verantwortlich für die zunehmenden Stromintensitäten kann die während der Messung beobachtete Filmbildung auf der Arbeitselektrode sein. Es kann aber auch eine Cyclodehydrierung der Verbindung während der Redoxcyclen nicht ausgeschlossen werden. Resultierende sechsfach TPA-substituierte Hexabenzocoronon-Kationen sollten vergleichbare Oxidationspotentiale wie Hexatriarylaminobenzen-Kationen besitzen, aber deutlich schwerer löslich sein und damit zur Elektrodenabscheidung neigen. Durch chemische Oxidation von z.B. Hexaphenylbenzen mit Eisen(III)-chlorid in Methylenechlorid wurde hexa-*peri*-Hexabenzocoronon<sup>90</sup> von MÜLLEN et.al. synthetisiert.

Der induktive Einfluss der Methylgruppe ist nur sehr schwach ausgeprägt (vgl. Tab. 27). Im Cyclovoltammogramm des Carbazolderivats **42** (vgl. Abb. 105) erkennt man wiederum den typische Redoxverlauf, der für N-Phenylcarbazole charakteristisch ist. Die Ausbildung einer weiteren, sehr breiten, irreversiblen Redoxstufe mit einem Halbstufenpotential von 0,27 V kann nicht interpretiert werden.

	Amin	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ )	$\Delta E_p$ [mV]
<b>41a</b>		0,80; 1,01 (5,65)	83; 103
<b>41b</b>		0,80; 0,94 (5,65)	149; 222
<b>42</b>		nicht reversibel	-

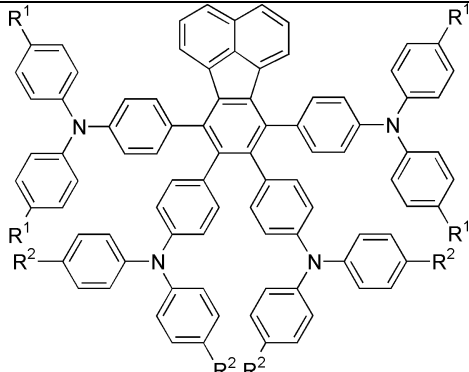
Tab. 27: Halbstufenpotentiale vom **41a-42**Abb. 104: CV von **41a**Abb. 105: CV von **42**

Die Cyclovoltammogramme der in 8,9-Position Dimethylester- (**54**) und 4-cyanophenyl-substituierten (**56a,b**) 7,10-Triarylaminofluoranthene zeigen nur eine reversible Redoxstufe im Bereich der entsprechenden Triarylamine zwischen 0,93 und 1,09 V (vgl. Tab. 28). Die beiden Triarylmino-Einheiten sind in dieser Verbindungsklasse offensichtlich vollständig separiert.

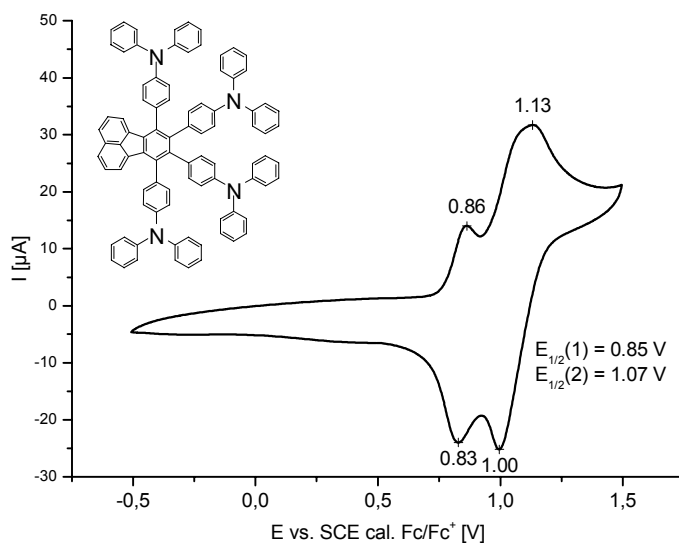
				
N	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] (E <sub>HOMO</sub> /eV)	ΔE <sub>p</sub> [mV]
<b>56a</b>	CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	0,97 (5,82)	111
<b>58a</b>	H		1,09 (5,94)	91
<b>58b</b>	CH <sub>3</sub>		0,93 (5,78)	97

Tab. 28: Halbstufenpotentiale von **56** und **58a,b**

Dagegen werden bei der Verbindungsklasse der 7,8,9,10-Tetrakis(4-diarylaminophenyl)fluoranthene **59a-d** im Redoxverlauf mindestens zwei aufgelöste Wellen (vgl. Tab. 29 und Abb. 106) zwischen 0,82 V und 1,15 V beobachtet, die den unterschiedlichen Triarylmino-Einheiten zugeschrieben werden können. Die Auflösung der Einzelpotentiale ist aber teilweise schlecht. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass weitere überlagerte Redoxstufen existieren. Möglich wäre auch die Oxidation des Fluoranthen-Grundgerüsts. Das Oxidationspotential - zum Beispiel des 7,10-Diphenylfluoranthens (E<sub>1/2</sub>=1.24 V<sup>118</sup>) - liegt in vergleichbaren Regionen wie das von entsprechenden Triarylaminen.

				
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] (E <sub>HOMO</sub> /eV)	ΔE <sub>p</sub> [mV]
<b>59a</b>	H	H	0,84; 1,06 (5,69)	30; 133
<b>59b</b>	CH <sub>3</sub>	H	0,89; 1,05 (5,74)	110; 127
<b>59c</b>	H	CH <sub>3</sub>	0,87; 0,99; 1,15 (5,72)	70; 75; 127
<b>59c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,82; 0,96 (5,67)	44; 90

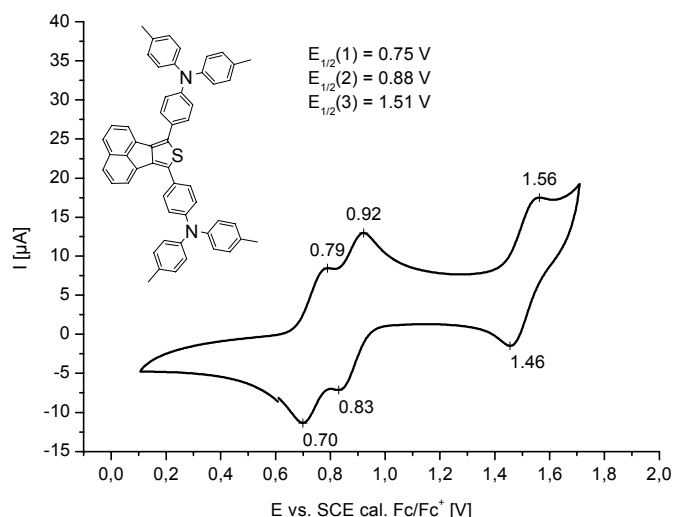
Tab. 29: Halbstufenpotentiale von **59a-b**

Abb. 106: CV von **59a**

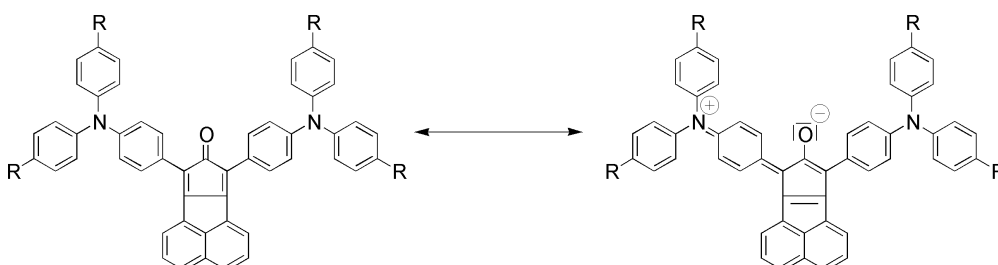
Die Cyclovoltammogramme der in 7,9-Position TPA-substituierten Acenaphtho[1,2-c]thiophene **60a,b** zeigen drei reversible Redoxstufen (vgl. Tab. 30 und Abb. 107). Die Redoxstufe im Bereich von ca. 0,8 V wird dem Triarylaminomonokation und die des Halbstufenpotentials von  $\sim 0,9$  V dem entsprechenden Dikation zugeordnet. Wahrscheinlich führt die Oxidation des Acenaphtho[1,2-c]thiophen-Grundgerüsts zum entsprechenden Monokation, welches ein sehr großes gemitteltes Potential von ca. 1,5 V aufweist. Aus der Literatur konnte allerdings kein Oxidationspotential von vergleichbaren Verbindungen recherchiert werden, so dass ohne weitere Untersuchungen keine Aussage über die Richtigkeit der Zuordnung getroffen werden kann.

	R	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V] ( $E_{\text{HOMO}}/eV$ )	$\Delta E_p$ [mV]
<b>60a</b>	H	0,82; 0,95; 1,59 (5,67)	106; 108; 281
<b>60b</b>	CH <sub>3</sub>	0,74; 0,88; 1,52 (5,59)	89; 95; 121

Tab. 30: Halbstufenpotentiale von **60a,b**

Abb. 107: CV von **60b**

Der Austausch der Thiophen-Einheiten in **60a,b** gegen Cyclopentadienon-Segmente führt bei der resultierenden Substanzklasse der 7,9-Bis(4-diphenylaminophenyl)-cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one (**53a,b**) zu einer quasireversiblen Redoxstufe im Bereich von  $\sim 0,8$  V. Das unerwartet niedrige Halbstufenpotentiale könnte mit dem Vorliegen einer merocyaninartigen Struktur in **53a,b** zusammenhängen (vgl. Abb. 108, siehe auch VIS-Absorption von **53a** in Abb. 52).

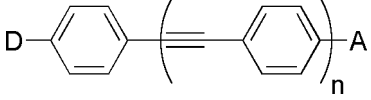
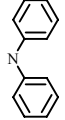
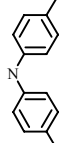
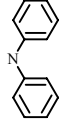
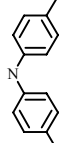
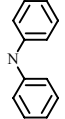
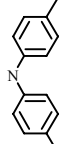
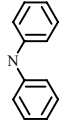
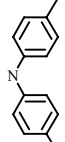
Abb. 108: Vermutete Mesomerie in den Verbindungen **53a,b**

	R	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V]	$\Delta E_p$ [mV]
<b>53a</b>	H	0,74 (5,59)	113
<b>53b</b>	CH <sub>3</sub>	0,81 (5,66)	131

Tab. 31: Halbstufenpotentiale von **53a,b**



Die Acetylen-verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen **62a-65b** zeigen ausnahmslos eine nahezu reversible Redoxstufe im Bereich von ca. 1 V (vgl. Tab. 32). Die starken Nitro- und Cyano-Akzeptoren führen nicht, wie erwartet, zu höheren Oxidationspotentialen.

					
	n	D	A	$E_{1/2}$ vs. SCE cal. Fc/Fc <sup>+</sup> [V]	$\Delta E_p$ [mV]
<b>62a</b>	1		-NO <sub>2</sub>	1,09 (5,94)	85
<b>62b</b>			-NO <sub>2</sub>	0,97 (5,82)	97
<b>63a</b>			-CN	1,08 (5,93)	103
<b>63b</b>			-CN	0,96 (5,81)	103
<b>64a</b>	2		-NO <sub>2</sub>	1,05 (5,90)	85
<b>64b</b>			-NO <sub>2</sub>	0,93 (5,78)	73
<b>65a</b>			-CN	1,05 (5,90)	79
<b>65b</b>			-CN	0,93 (5,78)	91

Tab. 32: Halbstufenpotentiale von **62a-65b**

Die Ergebnisse der elektrochemischen Eigenschaften in Bezug auf den Einsatz in OLEDs lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Die elektrochemische Oxidation aller synthetisierten Verbindungen, die Triarylamine als Lochformationsgruppe enthalten, sind reversibel. Die bestimmten Oxidationspotentiale besitzen vergleichbare Werte wie die von bekannten organischen Lochleitermaterialien im Bereich von 0,8-1,2 V. Alle Verbindungen, die die 9-Phenylcarbazol-Struktur enthalten, welche in 3,6-Position unsubstituiert ist, haben keinen reversiblen Redoxverlauf. Während der elektrochemischen Oxidation bilden sich stabile Produkte, deren Redoxverhalten aber nicht zyklisch stabil ist. In der Praxis hat sich aber gezeigt, dass auch Lochleitersubstanzen, die auf diesem Strukturtyp basieren, in Lumineszenzdisplays eingesetzt werden.

Der größte Teil der synthetisierten Verbindungen zeigt nur eine reversible Redoxstufe. Die Oxidation jeder Triarylamino-Einheit erfolgt dabei bei nahezu gleichem Potential und könnte nur durch die Größe der Peakströme quantifiziert werden. Die Donor-Einheiten können in diesem Fall als separiert betrachtet werden. Nur wenn Triarylaminoeinheiten wie in **17a,b**, **35a,b**, **37**, **39a,b**, **41a,b**, **42**, **59a-d** und **60a,b** über weniger als vier Bindungen in Interaktion treten, können sich mehrere gut aufgelöste Redoxstufen ausbilden.

Bedingt durch die Irreversibilität der 9-Phenylcarbazol-enthaltenden Lochleiter wurden Triarylamino-Derivate, die dieses Strukturelement nicht enthalten, bei der Auswahl zur Testung in Modell-OLEDs bevorzugt.

### 5.3 Untersuchung ausgewählter ethinhaltiger Lochleiter in Modell-Displays\*

Ausgewählte potentielle Lochleiter auf Alkinylbasis wurden in OLED-Modell-Displays untersucht. Hierzu wurde wie folgt verfahren.

Alle organischen Leuchtemissions-Dioden wurden durch thermische Verdampfung der Löcher- und Elektronentransport- bzw. Emittermaterialien in einer Hochvakuum-Kammer bei einem Restgasdruck von  $(2-4) \times 10^{-5}$  mbar aus direkt beheizten Molybdän- sowie aus indirekt beheizten Aluminiumoxidkeramik-Tiegeln auf mit Indium-Zinn-Oxid (120nm ITO mit ca.  $20\Omega/\text{sq}$  und 85% Transmission) beschichteten und mit einer Maske versehenem  $50 \times 50 \text{mm}^2$ -Glassubstrat aus einem 1,1mm dicken polierten Soda Lime-Floatglas hergestellt. Jedes dieser Glassubstrate enthielt dabei 8 einzelne ITO-Anoden mit einer aktiven Fläche von  $2 \times 2 \text{mm}^2$ , die zuvor auf der Basis eines herkömmlichen Positiv-Fotolack-Prozesses herausgebildet wurden. Unmittelbar vor dem Einbringen in die Hochvakuum-Bedampfungskammer wurden diese Unterlagen jeweils 15min im Ultraschallbad mit Methanol (Selectipur von Merck) vorgereinigt und mit Stickstoff N50 trockengeblasen, anschliessend noch durch Abblasen mit  $\text{CO}_2$ -Eiskristallen (Snow Jet Cleaning) von restlichen Oberflächenpartikeln befreit und zuletzt durch intensive UV-Bestrahlung (HBO50F-Lampe in 5cm Abstand) eine Stunde lang „ozonisiert“ (UV Ozon Cleaning).

Die Bedampfungsrate für die Löcher- und Elektronentransport/Emitter-Materialien betrug einheitlich 0,06nm/s und wurde zusammen mit der Schichtdicke über ein programmierbares Schwingquartz-Mikrobalance-Messgerät eingestellt und kontrolliert. Nach einer durch den erforderlichen Maskenwechsel erfolgten Zwischenbelüftung der Hochvakuum-Bedampfungskammer (zuerst ca. 1min mit Stickstoff N50 und danach ca. 1min mit Luft) wurden mittels einer zweiten Schattenmaske als Kathoden jeweils 100nm Aluminium mit einer 0,5nm dicken isolierenden Lithiumfluorid-Zwischenschicht direkt über den Anodenflächen auf die  $\text{Alq}_3$ -Emitterschicht aufgedampft. Abb. 109 zeigt schematisch die Schichtfolge der auf diese Weise hergestellten organischen Leuchtemissions-Dioden sowie die Strukturbezeichnungen der verwendeten Löcher- und Elektronentransport/Emitter-Materialien.

---

\* modifizierter Bericht von Dr. Diener, SynTec GmbH Wolfen

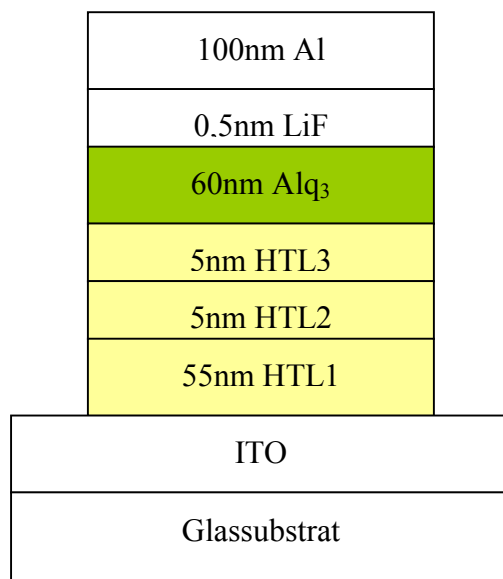


Abb. 109: Schichtfolge der hergestellten organischen Leuchtemissionsdioden

LiF: 99,90%ig von Aldrich  
 Alq<sub>3</sub>: ST1095.s von SynTec  
 HTL1: 4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin (ST638.s von SynTec)  
 HTL2: N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (ST16/7.s von SynTec)  
 HTL3: ethinhaltige Lochtransportsubstanz  
 Alq<sub>3</sub>: Tris-(8-hydroxy-chinolinato)-aluminium (ST1095.s von SynTec)

In Abb. 110 sind alle verwendeten OLED-Transport-Materialien aufgeführt:

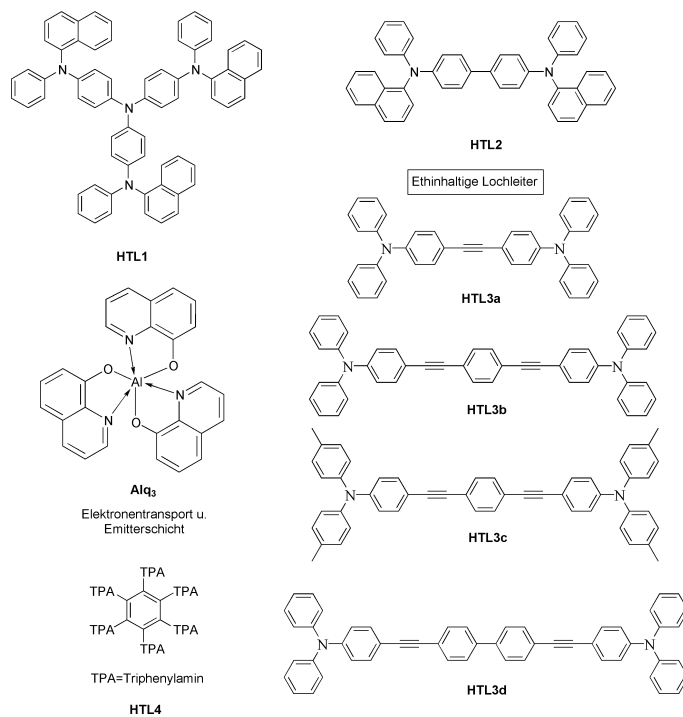


Abb. 110: OLED Transport- u. Emittermaterialien

Das Alq<sub>3</sub> übernimmt dabei die komplexe Rolle eines Elektronenleiters und Emitters. Zur besseren Abstufung der HOMO-Potentialwerte der einzelnen löcherleitenden Schichten wurde in einem Fall die HTL2 als Zusatzschicht eingeführt.

Unmittelbar nach der Präparation in der Hochvakuum-Bedampfungskammer wurden die organischen Leuchtemissions-Dioden (OLED's) in eine mit gereinigtem Stickstoff N50 ( $\leq 1$  volume parts per million bzw.  $\leq 0,0001$  Vol.% O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) gefüllte Glovebox eingeschleust und dort in einer Messkammer über kalibrierten Silizium-Fotodioden positioniert und mit goldbeschichteten Feder-Elektroden kontaktiert. Eine programmierbare Source-Measure-Unit (SMU 238 von Keithley) und ein programmierbares Digitalmultimeter (DMM 2000 von Keithley) gestatten die Aufnahme und die Speicherung der OLED-Kennlinien im GPIB-Busbetrieb eines Personalcomputers. Im Source U/Measure I-Impulsbetrieb (Pulsdauer 1s) von  $-10V$  bis  $+15V$  (Step  $0,5V$ ) an der Anode wurden die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie, die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie, nach vorausgegangener Berechnung die fotometrische Effizienz in Candela/Ampere (cd/A) und die Leistungs-Effizienz in Lumen/Watt (lm/W) über die Spannung dargestellt. Bei der Berechnung der Leistungs-Effizienz wurde vorausgesetzt, dass bei der Ermittlung des Gesamtlichtstroms (in lm) die organische Leuchtemissions-Diode von der gegenüberliegenden Silizium-Fotodiode als Lambert-Strahler wahrgenommen wird. Nach der Aufnahme des stets gleichen Alq<sub>3</sub>-Elektrolumineszenzspektrums konnten die Wellenlänge im Emissionsmaximum und das fotometrische Strahlungsäquivalent K entnommen und damit auch noch die externe Quanten-Effizienz (Anzahl der aus dem OLED-Substrat austretenden Photonen pro Anzahl der injizierten Elektronen) berechnet werden. Ein ausgewähltes Beispiel dieser Kennlinien ist in Abb. 111 veranschaulicht.

Bei der Darstellung und Diskussion der Messergebnisse ist die Auswahl einzelner Punkte aus diesen Kennlinien aussagekräftiger und übersichtlicher als die Gesamtschau aller Messkurven. Aus den Leuchtdichte-Spannungs- und den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien sind dies

- die Einsetzspannung  $U_0$  in V bei einer Leuchtdichte von  $1 \text{ cd/m}^2$
- die Betriebsspannung  $U_B$  in V bei einer Leuchtdichte von  $100 \text{ cd/m}^2$
- die maximale Leuchtdichte  $L_{\max}$  in  $\text{cd/m}^2$  bei (im allgemeinen) der maximalen Spannung des Messbereichs
- die maximale Stromdichte  $j_{\max}$  in  $\text{A/cm}^2$  bei (im allgemeinen) der maximalen Spannung des Messbereichs.

Aus den Effizienz-Spannungs-Kennlinien sind dies

- die maximale fotometrische Effizienz  $\eta^{\text{phot}}_{\text{max}}$  in cd/A bei der dazugehörigen (im allgemeinen) nicht maximalen Spannung
- die maximale Leistungs-Effizienz  $\eta^{\text{lum}}_{\text{max}}$  in lm/W bei der dazugehörigen (im allgemeinen) nicht maximalen Spannung.

In der Tab. 33 sind diese Werte für das gesamte Materialien-Screening zusammengestellt. Zusätzlich wurden noch die von Hand berechneten Werte der externen Quanten-Effizienz  $\eta^{\text{ext}}_{\text{max}}$  bei der Spannung des Leistungs-Effizienz-Maximums aufgenommen.

Daraus können folgende Zusammenhänge abgeleitet werden:

1. Die oben genannten ethinhaltigen Löchertransport-Substanzen sind für OLED-Anwendungen gut geeignet.
2. Die höchsten Leuchtdichte- und Effizienz-Werte bei einer gleichzeitigen Verringerung der Einsetzspannung  $U_0$  werden erzielt, wenn die HOMO-Potentialbarrierenhöhen im Lochleiterbereich durch Mehrfachabstufung klein gehalten werden können (HTL3a mit HTL2-Zwischenschicht in Device 2 ist besser als HTL3a ohne HTL2-Zwischenschicht in Device 1).
3. Die kleinste Einsetzspannung  $U_0$  in dieser Serie wird dagegen auch ohne diese Mehrfachabstufung bei Verwendung von HTL3c erreicht. Der HOMO-Potentialwert liegt hier günstiger zur  $\text{Alq}_3$ -Grenzflächenpotentialbarriere. Allerdings sind hier gegenüber den HTL3a enthaltenden OLED's die Werte für die maximale Leuchtdichte und für die einzelnen Effizienzen bereits deutlich geringer.
4. Viel zu hohe HOMO-Potentialwerte dagegen besitzen die Schichten HTL3b und HTL3d. Folgerichtig sind hier auch die Werte für die maximale Leuchtdichte und die einzelnen Effizienzen noch weiter reduziert worden.
5. Einen viel zu niedrigen (und zyklisch instabilen) HOMO-Potentialwert besitzt die Substanz (HTL4) (nicht ethinhaltig; sog. "TPA-Dendrimer"). Wegen ihrer sehr schlechten HPLC-Reinheit (94,8 %) konnte damit auch nicht die Löcherinjektionssubstanz HTL1 ersetzt werden (OLED leuchtet kaum).

In der Bewertung dieser ethinhaltigen Löchertransport-Substanzen sind aber auch einige Unsicherheiten enthalten:

- U1. Von den Löchertransport-Substanzen war insgesamt nur eine sublimiert und damit von relativ hoher HPLC-Reinheit. Alle anderen Substanzen konnten nur in der Qualität

„unsublimiert“ eingesetzt werden. Deren Reinheit reichte von 94,8% (HTL4) bis 99,3% (HTL3d).

- U3. Bisher wurde vorausgesetzt, dass die ITO-Qualität bei allen getesteten OLED-Anwendungen gleich war. Inzwischen ist aber bekannt geworden, dass gerade schwankende ITO-Qualitäten (z.B. unterschiedliche Werte für die Elektronenaustrittsarbeit durch unterschiedliche Gas- und Feuchtigkeits-Beladungen der ITO-Oberfläche oder Unterschiede in der Kristallmorphologie beim reaktiven ITO-Sputtern) sehr starke Auswirkungen auf alle in der Tab. 33 angeführten OLED-Kennwerte haben. Abhilfe kann hier nur eine standardisierte ITO-Vorbehandlung (möglichst mit einer abschliessenden Sauerstoff-Plasma-Behandlung) unmittelbar vor dem Einbringen des Glassubstrats in die Hochvakuum-Bedampfungskammer und ein in kurzen Abständen durchzuführender Standard-Reproduzierbarkeitstest schaffen, da eine direkte Überprüfung der ITO-Qualität nicht durchführbar ist.

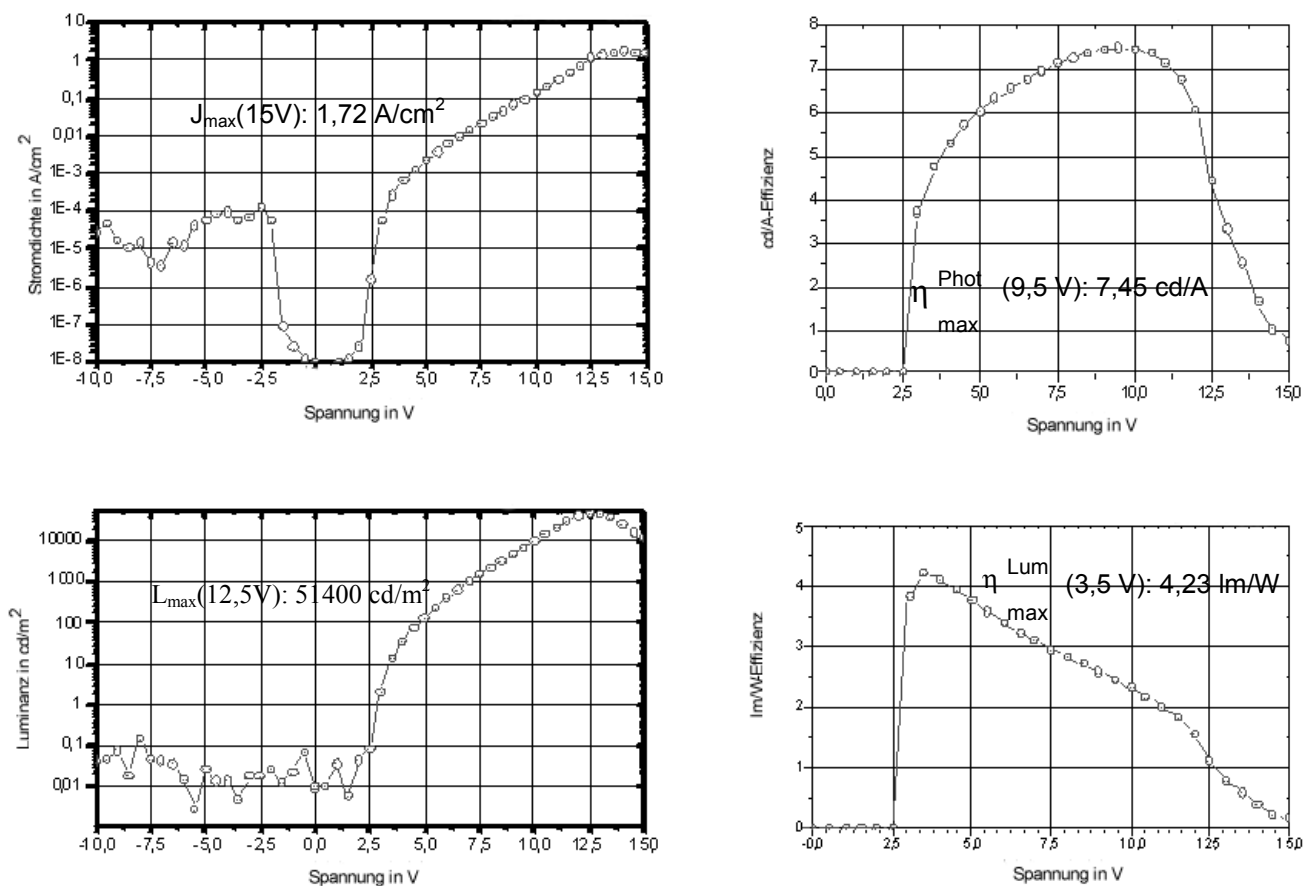


Abb. 111: OLED-Kennlinie Schichtaufbau ITO; 55nm ST638.s; 5nm ST16/7.s; 5nm **ST1759/1.s**; 60nm Alq<sub>3</sub>.s; 0,5nm LiF; 100nm Al

Device	Device-Setup	C≡C Verb.	$U_0(1\text{cd/m}^2)$ [V]	$U_B(100\text{cd/m}^2)$ [V]	$j_{\text{max}}(\text{V})$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$L_{\text{max}}(\text{V})$ [cd/m <sup>2</sup> ]	$\eta_{\text{max}}^{\text{Phot}}(\text{V})$ [cd/A]	$\eta_{\text{max}}^{\text{Lum}}(\text{V})$ [lm/W]	$\eta_{\text{max}}^{\text{ext}}$ [%]
1	ITO(C) 55nm ST638.s 5nm <b>ST1759/1.s (HTL3a)</b> 60nm Alq3.s 0,5nm LiF 100nm Al	<b>17a</b>	3,2	4,8	1,71(15)	49000(12,5)	6,98(9,0)	3,52(4,5)	1,16
2	ITO(C) 55nm ST638.s 5nm ST16/7 5nm <b>ST1759/1.s (HTL3a)</b> 60nm Alq3.s 0,5nm LiF 100nm Al	<b>17a</b>	2,8	4,7	1,72(15)	51400(12,5)	7,45(9,5)	4,23(3,5)	1,27
3	ITO(C) 55nm ST638.s 5nm <b>ST1734/1 (HTL3b)</b> 60nm Alq3.s 0,5nm LiF 100nm Al	<b>21a</b>	3,5	5,5	1,58(15)	28900(14)	3,55(9,5)	2,25(3,5)	0,68
4	ITO(C) 55nm ST638.s 5nm <b>ST1734/2 (HTL3c)</b> 60nm Alq3.s 0,5nm LiF 100nm Al	<b>21b</b>	2,65	3,7	2,50(15)	30500(11)	4,22(6,0)	3,45(3,5)	0,83
5	ITO(C) 55nm ST638.s 5nm <b>ST1736 (HTL3d)</b> 60nm Alq3.s 0,5nm LiF 100nm Al	<b>22a</b>	2,9	4,6	1,20(15)	18400(15)	2,69(8,5)	1,91(3,0)	0,48

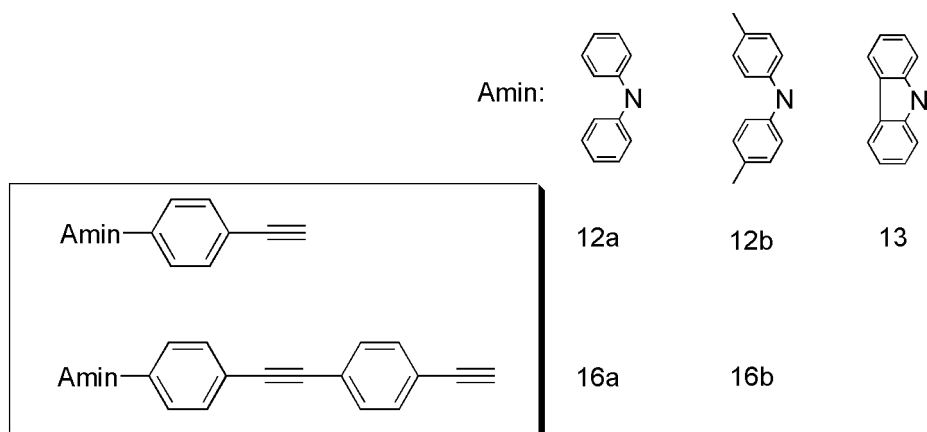
Tab. 33: Performanceparameter der getesteten OLED's mit ethinhaltigen Löchertransport-Materialien



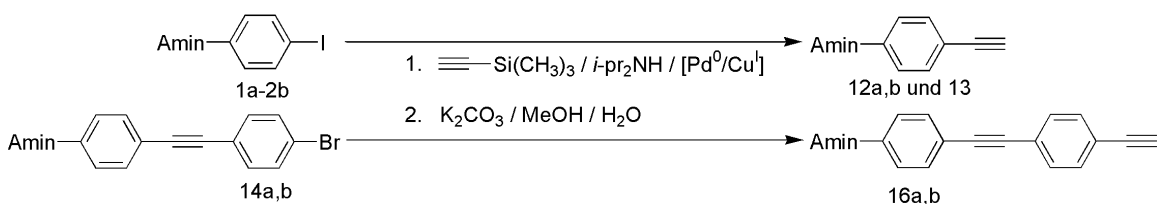
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Einfügung einer Ethin-Komponente in bekannte löcherleitende triphenylaminähnliche Molekülstrukturen für OLED-Anwendungen sehr gut geeignet ist. Die Leistung des OLED 2 ( $51400 \text{ cd/m}^2$  bei 12,5 V;  $7,45 \text{ cd/A}$  bei 9,5 V) zählt mit zu den besten Resultaten, die von der SynTec GmbH gemessen wurden. Da sich die Effizienz der von der SynTec GmbH getesteten Verbindungen des Strukturtyps I als sehr erfolgsversprechend erwiesen hat, wäre eine Testung der weiteren Verbindungsklassen - insbesondere vom Typ VIII und IX - sehr wünschenswert. Als ein Defizit von OLEDs hat sich die mangelnde Langzeitstabilität herausgestellt. Die Austestung dieser Eigenschaft ist deshalb hinsichtlich der kommerziellen Verwertbarkeit der synthetisierten Verbindungen vom Typ I unabdingbar. Im Verlauf der Modellierung der Lumineszenzdioden durch die SynTec GmbH hat sich auch herausgestellt, dass sich eine Reinigung der Testsubstanzen, möglichst durch eine Sublimation im Hochvakuum, als zwingend notwendig erweist. Erst eine Reinigung der auszurüfenden Lochleiter ermöglicht es, gesicherte Struktur-Eigenschaftsbeziehungen über Modelldisplays abzuleiten.

## 6 Zusammenfassung

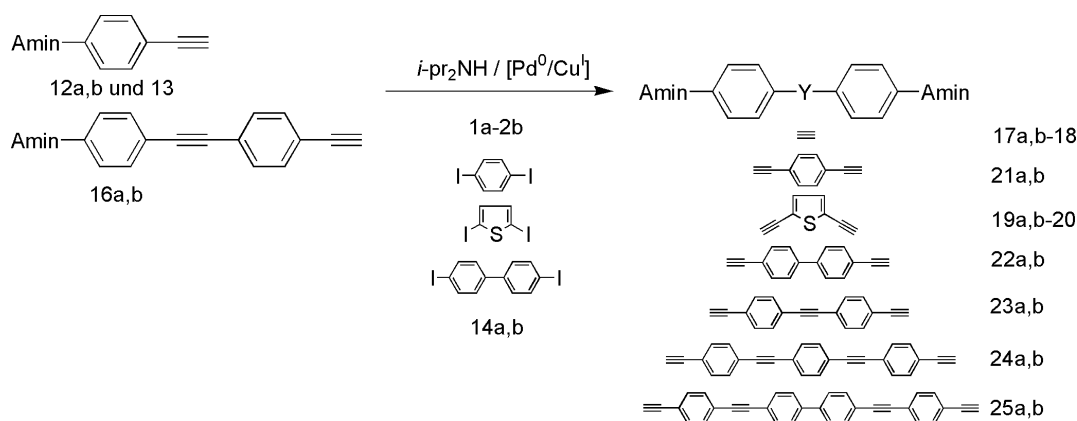
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neuartige potentielle Lochleiter mit definierten starren und flexiblen Strukturelementen darzustellen und zu charakterisieren sowie auf ihre Eignung in Modell-Displays zu untersuchen. Als Vorstufen sollten terminale ethinyl-substituierte Triarylamine und N-Phenylcarbazole dienen.



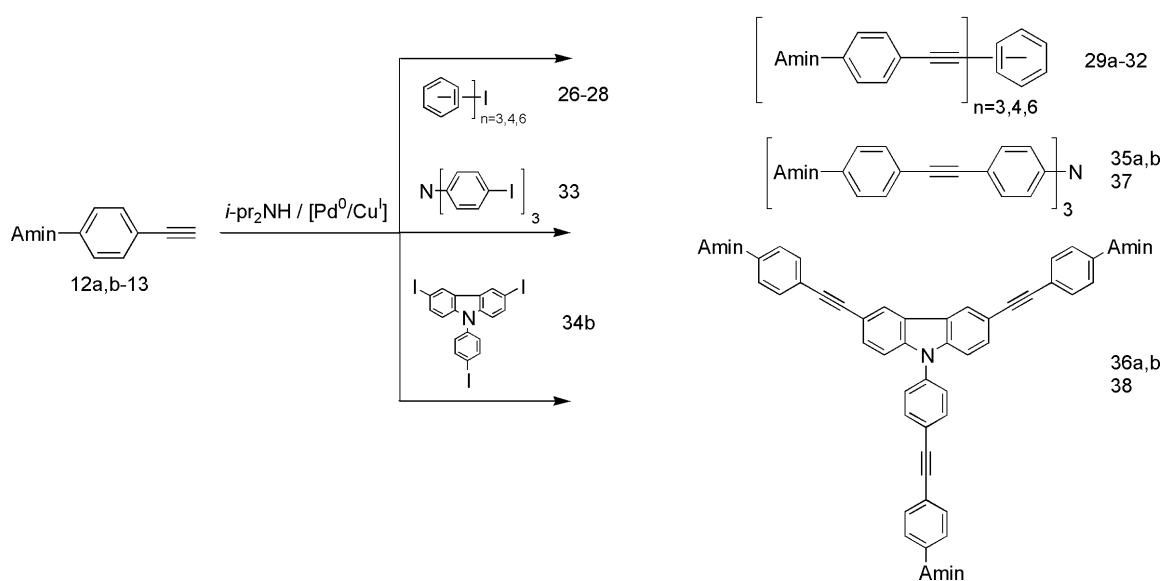
Die Darstellung dieser Acetylen-Linker (**12a,b-13** und **16a,b**) gelang durch SONOGASHIRA-HAGIHARA-Kreuzkopplung von (4-Iodphenyl)diarylaminen (**1a,b**), 9-(4-Bromphenyl)carbazol (**2b**), 9-(4-Iodphenyl)carbazol (**2a**) und [4-(4-Bromphenylethynyl)phenyl]diphenylaminen (**14a,b**) mit Trimethylsilylacetylen und nachfolgender hydrolytischer Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe mit schwachbasisch wässrigem Methanol.



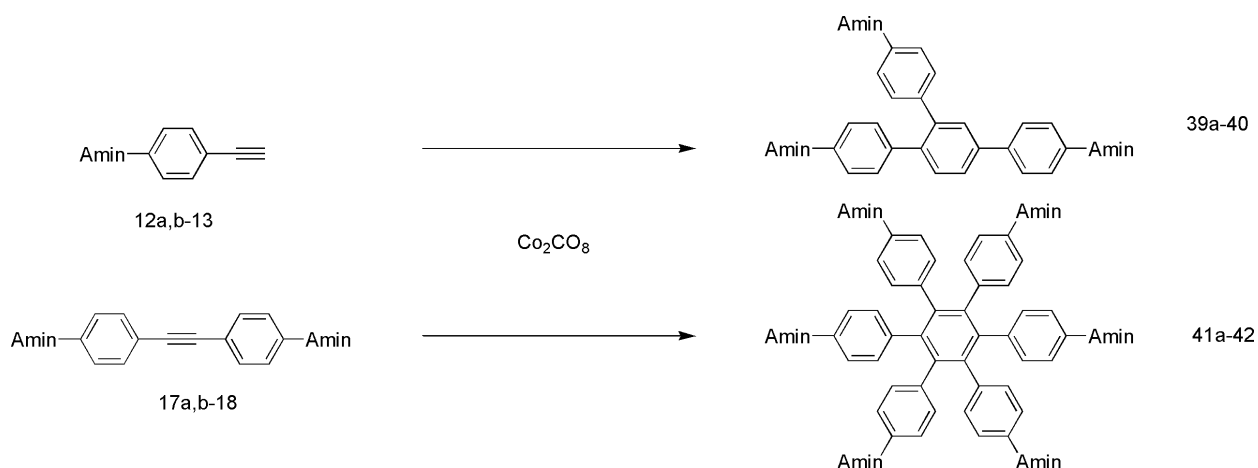
Palladium(0)-katalysierte Umsetzungen der so synthetisierten Alkynyl-Vorstufen (**12a,b-13** und **16a,b**) mit geeigneten Halogenaromaten, -hetarenen und -arylaminen bildeten die methodische Grundlage für den Aufbau der Lochtransportmaterialien. Durch die Kopplung der (4-Ethynylphenyl)diphenylamine **12a,b** und [4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenyl]diarylamine **16a,b** sowie des 9-(4-Ethynylphenyl)carbazols **13** mit **1a,b**, **14a,b**, 1,4-Diiodbenzen, 4,4'-Diiodbiphenyl und 2,5-Diiodthiophen wurden einfache lineare und gewinkelte  $\pi$ -Elektronensystem-verbrückte Lochleiter zugänglich.



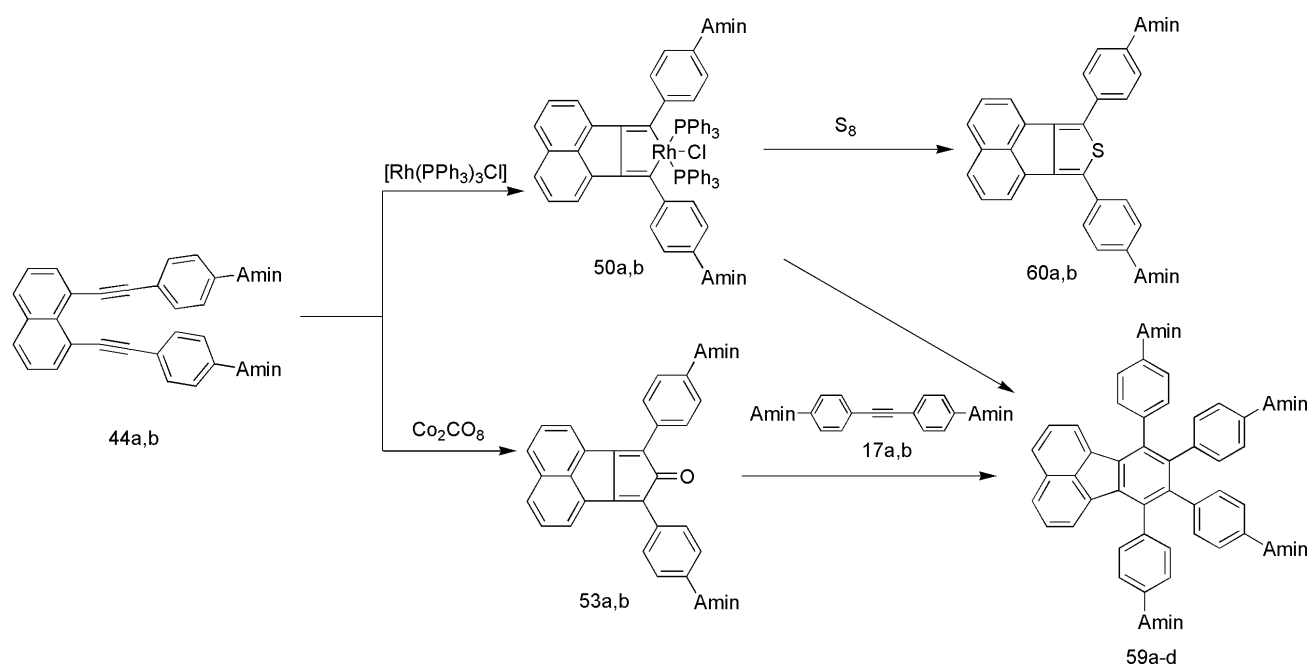
Der Zugang zu dendrimeren Lochleitern auf Alkinbasis wurde durch den Austausch der Halogenkopplungspartner gegen radial substituierte Iod-arene und -triarylamine verwirklicht. Die Iodverbindungen 1,3,5-Triiodbenzen, 1,2,4,5-Tetraiodbenzen, Hexaiodbenzen, Tris(4-iodphenylamin) und 9-(4-Bromphenyl)-3,6-diiiodcarbazol (**34b**) konnten so mit den Acetylenen **12a,b** und **13** umgesetzt werden. Im Vergleich zu den einfachen linearen bzw. gewinkelten Lochleitern sollten die dargestellten höhermolekularen dendrimeren Lochleiter wesentliche bessere morphologische Eigenschaften (z.B. geringere Kristallisationsneigung) aufweisen.



Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation bildeten übergangsmetallkatalysierte Reaktionen zum Aufbau von oligomeren Arylaminen. Durch Dicobaltoctacarbonyl konnten die terminalen Acetylene **12a,b** und **13** sowie diarylamino- und phenylcarbazol-substituierte Diphenylacetylene (**17a,b**) zu 1,2,4-Tris- und Hexakis-(4-diarylamino-phenyl) (**39a,b** und **41a,b**) bzw. -(4-carbazol-9-ylphenyl)benzenen (**40** und **42**) trimerisiert werden.



Neue symmetrische 7,8,9,10-Tetrakis(4-diarylamino)fluoranthene (**59a-d**) und 7,9-Bis(4-diarylamino)acenaphtho[1,2-c]thiophene (**60a,b**) wurden durch Kobalt(0)- und Rhodium(I)-vermittelte [2+2+2] Cycloadditionsreaktionen (Diin-Reaktion) und DIELS-ALDER-Reaktionen ausgehend von 1,8-Bis{[4-(N,N-diarylamino)phenyl]ethynyl}naphthalen (**44a,b**) dargestellt. Als Ausgangssubstrate dienen Chloro-[1,8-bis(4-diarylamino)ethynyl]-naphthalen]-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)-Komplexe (**50a,b**) und 7,9-Bis(4-diarylamino)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one (**53a,b**).

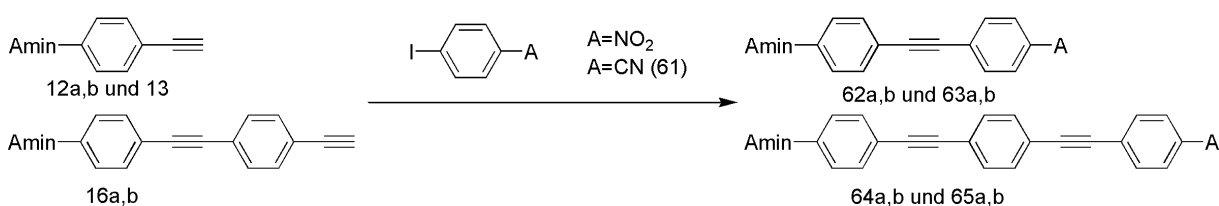


Elektrochemische Studien (CV) haben erwiesen, dass alle Acetylen-verbrückten Triarylamine und die resultierenden Oligomere HOMO-Potentialwerte (5,69-5,94 eV) besitzen, die einen Einsatz in organischen Lumineszenzdioden rechtfertigen. Dagegen weist die Majorität der untersuchten Carbazol-enthaltenden Verbindungen einen irreversiblen Redoxverlauf auf. Deshalb könnten die Verbindungen für OLED-Displays weniger geeignet sein.

Die Fluoreszenzcharakterisierung der synthetisierten Verbindungen in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zeigte, dass alle Ethin-haltigen Lochleiter sowie deren Trimerisierungsprodukte sehr stark emittieren. Die Floreszenzquantenausbeuten  $\Phi$  dieser Verbindungsklassen liegen zwischen 0,36 und 0,99. Dagegen emittieren die synthetisierten triaryl-amino-substituierten Fluoranthene (**59a-d**) und Acenaphtho[1,2-c]thiophene (**60a,b**) wenig intensiv ( $\Phi$ : 0.02-0.08).

Einige der synthetisierten linearen ethinhaltigen Verbindungen konnten mit Erfolg von der Synthec GmbH auf ihre Eignung in Modell-Lumineszenz-Display untersucht werden. Die höchsten Leuchtdichten (bis zu  $51400 \text{ cd/cm}^2$  bei 12,5 V) und Effizienz-Werte (bis zu  $4,23 \text{ lm/W}$  bei 3,5 V) wurden für die strukturell einfachste Verbindung **17a** erreicht. Der HOMO-Potentialwert liegt hier am günstigsten zur  $\text{Alq}_3$ -Grenzflächenpotentialbarriere und fügt sich damit ideal in das Energieschema der mehrfach abgestuften Leuchtdiode ein. Die Effizienz ist für Dioden, die auf kleinen Molekülen basieren, sehr gut und gehört zu den besten Resultaten für Systeme, die reines  $\text{Alq}_3$  als Emitter einsetzen.

Das Anwendungspotential der Ethinyl-Vorstufen ist nicht ausschliesslich auf Lochtransport-Eigenschaften begrenzt. Pd(0)/Cu(I) katalysierte Umsetzung der Triaryl-amino-Linker **12a,b** mit 4-Iodbenzonitril und 4-Iodnitrobenzen führte zu Donor-Akzeptor-substituierten Tolanen mit möglichen nichtlinear-optischen Eigenschaften. Neben der Variation der Akzeptorgruppen bei den resultierenden 4-(4-Diarylaminophenylethinyl)-nitrobenzenen und -benzonitrilen konnte durch Verwendung von **14a,b** als Kopplungs-Donor eine Verlängerung des  $\pi$ -Verbrückungssegments um eine weitere Phenylethinyl-Einheit erreicht werden.



Die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption und Emission ermöglichte es, die erste statische Hyperpolarisierbarkeit der cyanosubstituierten Moleküle zu berechnen. Hierbei zeigte sich, dass die Vergrößerung des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor im Molekül durch die Verlängerung der verbindenden  $\pi$ -Brücke zu höheren Hyperpolarisierbarkeiten in den Modelverbindungen führt.

## Potential hole transporters based on acetylenes for OLEDs

**Abstract:** The flexible structural element of diphenylamine was bridged via a rigid pi-system of acetylene- and aryl-segments. The resulting compounds were obtained by Palladium-catalysed coupling reaction of (4-Ethynyl-phenyl)-diaryl-amines, 9-(4-Ethynyl-phenyl)-9H-carbazole, [4-(4-Ethynyl-phenylethynyl)-phenyl]-diaryl-amines with corresponding iodoarenes, -heteroarenes and -arylamines. New symmetric 7,8,9,10-Tetrakis(4-di-p-tolylaminophenyl)fluoranthenes and 7,9-Bis(4-diarylaminophenyl)acenaphtho[1,2-c]thiophenes could be synthesised by cobalt(0) and rhodium(I) mediated Diels-Alder and [2+2+2] cycloaddition reactions (diin reaction) starting from 1,8-Bis{[4-(N,N-diaryl-amino)phenyl]ethynyl}naphthalenes. Nitrobenzene- and benzonitrile-units were connected with triarylamines via phenylene-ethynyl-segments.

All compounds are characterised by their NMR, CV and fluorescence data.

The quantum yields of fluorescence  $\Phi$  for all synthesised acetylenes are high ( $\Phi$  between 0.36 and 0.99) whereas obtained oligoamines emit less intense ( $\Phi$ : 0.02-0.08).

All triaryl-amino-substituted compounds could be oxidized reversible in CV-experiments. In most cases synthesised Carbazoles are showing an irreversible redox-behaviour.

Second-order static hyper polarizability  $\beta_0$  for donor-acceptor-acetylenes were calculated from solvatochromic data of the electronic spectra. The obtained  $\beta_0$ -Values are not in good accordance with direct measurements (e.g. EFISH) of similar compounds.

Few of the materials were built in model displays and were characterized as effective components with remarkable solid state properties.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden<sup>119</sup> gereinigt und getrocknet. Diisopropylamin wurde frisch über KOH destilliert und Toluol vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon destilliert. Für die Säulen-(SC) und Flash-Chromatographie (FC) wurde Kieselgel Typ 60 (70-230 mesh) der Firma Aldrich verwendet. Der Verlauf der Versuche wurde dünnschichtchromatographisch (DC-Alufolien mit Kieselgel Typ 60 der Firma Fluka) kontrolliert. Die erhaltenen Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch "Boetius M" der Firma F. Küster bestimmt.

Die analytischen Daten wurden mit folgenden Geräten bestimmt

<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren: <sup>1</sup>	Varian Gemini 2000 199,50/50,01 MHz
	Varian Gemini 300 300,08/75,46 MHz
	Varian Gemini 2000 400/100 MHz
	Varian Unity Inova 500 499,88/125,71 Mhz
Elementaranalyse:	LECO CHNS-932
EI-Massenspektren:	AMD-402
ESI-Massenspektren:	Finnigan MAT LCQ
UV-VIS-Spektren:	Shimadzu UV-3101 PC
Fluoreszenzspektren:	Perkin Elmer LS 50B
IR-Spektren:	Philips PU 9624 FTIR-Spektrometer
Cyclovoltammogramme:	Eco Chemie Autolab PG STAT 20
DSC	Perkin Elmer DSC 7
Röntgenstrukturanalyse	STOE STADI4 4-Kreis-Diffraktometer, Mo- K <sub>α</sub> -Strahlung $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$

---

<sup>1</sup> verwendete Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), ps (Pseudosingulett = kollabiertes AB q-Spinsystem)

## 7.2 Spezielle Messungen und Bestimmungen sowie präparative Trennungen

### 7.2.1 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach Gl. 18 durch Vergleich mit einem Fluoreszenzstandard bestimmt.

$\Phi = \Phi_s \cdot \frac{F \cdot I_s \cdot n^2}{F_s \cdot I \cdot n_s^2} \quad (\text{Gl. 18})$	$\Phi_s$ - Fluoreszenzquantenausbeute des Standards $F, F_s$ - Flächen unter der Kurve von Probe bzw. Standard (S) $I, I_s$ - Absorptionsintensität von Probe bzw. Standard (S) $n, n_s$ - Brechungsindex des Lösungsmittels von Probe bzw. Standard (S)
---	---

Als Fluoreszenzstandards wurden die in Tab. 34 aufgeführten Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln verwendet. Alle Absorptionsspektren wurden in 100 mm Küvetten aufgenommen. Die Lösungen wurden so vorbereitet, dass sie eine Extinktion zwischen 0,5 und 1 besitzen (entspricht Probenkonzentrationen von  $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>). Die Emissionsspektren wurden unter der Verwendung der Abgleichblende 2%T mit Ex 4 nm, Em 4 nm und 90° Anordnung der Küvetten aufgenommen. Der Fluoreszenzstandard wurde so gewählt, dass er im gleichen Bereich wie die Proben emittiert. Von den Fluoreszenzspektren der Proben wurden die Emissionsspektren des reinen Lösungsmittels abgezogen. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute sollten Standard und Probe nach Möglichkeit im gleichen Bereich absorbieren und emittieren und mit gleicher Wellenlänge angeregt werden.

Fluoreszenzstandard	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max,ex}}$	$\lambda_{\text{max,fl}}$	$\Phi_s$
		[nm]	[nm]	
Chininsulfat <sup>120</sup>	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	345	447	0,55
Acridin yellow <sup>121</sup>	Ethanol	460	491	0,47
Perylen <sup>122</sup>	Cyclohexan	435	499	0,97
Anthracen <sup>120</sup>	Ethanol	376	447	0,31
9,10-Diphenylanthracen <sup>123</sup>	Cyclohexan	393	425	0,90

Tab. 34: Verwendete Fluoreszenzstandards



### 7.2.2 Cyclovoltammetrische Messungen

Die Messwerte wurden mit Ferrocenyl<sup>+</sup>/Ferrocen ( $E_{1/2} = 0,504 \text{ V}$ ) gegen SCE intern geeicht. Die Messzellenbestandteile werden im Nachfolgenden aufgeführt.

Arbeitselektrode:	Platin-Stift, Länge 5 mm, Umfang 0,5 mm
Gegenelektrode:	Platin-Blech, Oberfläche 112 mm <sup>2</sup>
Referenzelektrode:	Platin-Stift, Länge 5 mm, Umfang 0,5 mm
Elektrolyt:	Methylenchlorid mit $\approx 0,1 \text{ mol/l}$ Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat
Spannungsvorschub:	100 mV/s

### 7.2.3 Säulenchromatographische Reinigungen (SC) und Flash-Chromatographie (FC)

Die säulenchromatographische Auftrennung erfolgte bei Substanzmengen bis 150 mg auf einer Säule von 60 cm Länge und einem Durchmesser von 2,5 cm. Für diese Menge überschreitende Stoffgemische wurde eine Säule von 70 cm Länge und 4 cm Durchmesser verwendet. Die Flash-Chromatographie erfolgte an einer Fritte von 16 cm Länge und 6 cm Durchmesser.

### 7.3 Beschreibung der Versuche

#### (4-Iodphenyl)diphenylamin (1a)

1 g (2,8 mmol) **7** werden bei 5 °C in 30 ml Wasser suspendiert. Anschließend gibt man 1 g (6,0 mmol) Kaliumiodid hinzu und erhitzt unter starkem Rühren auf 95-100 °C. Der Reaktionsbeginn macht sich durch Stickstoffentwicklung begleitet durch eine starke Aufblähung des Reaktionsgemisches bemerkbar. Nach 15 min bei dieser Temperatur wird die zähe rotbraune Masse abgetrennt und in Ether gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung überschüssigen Iods 10 min mit wenig Natriumsulfit (fest) gerührt, über Pottasche getrocknet und im Vakuum vom Ether befreit. SC des verbleibende Rückstand mit Cyclohexan ergibt **1a** als farblose Kristalle.

Ausbeute: 644 mg (62 % d.Th.)

Schmp.: 105-106 °C (107 °C<sup>124</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,56 (d, 2 H); 7,31 (t, 4 H); 7,06 (t, 2 H); 7,01 (d, 4 H); 6,74 (d, 2 H)

EI-MS: m/z = 371 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 243 (20 %, [M-HI]<sup>+</sup>); 167 (10 %, [M-I-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>)

#### (4-Iodphenyl)di-p-tolylamin (1b)

Eine Lösung von 1 g (3,7 mmol) (4-Phenyl)di-p-tolylamin, 370 mg (1,5 mmol) gemörserteres Iod und 190 mg (1,0 mmol) Natriumiodat in 20 ml Eisessig wird 3 Stunden bei einer Temperatur von 85 °C gerührt. Anschließend gießt man auf Eis, saugt schnell ab, wäscht mit wenig kaltem Methanol, löst in n-Heptan, rührt zur Entfernung überschüssigen Iods 10 min mit wenig Natriumsulfit (fest) und trocknet die Lösung über Natriumsulfat. FC des Filtrats ergibt **1b** als große farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,11 g (75 % d.Th.)

Schmp.: 86-87 °C (88-89 °C<sup>125</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,44 (d, 2 H); 7,08 (d, 4 H); 6,95 (d, 4 H); 6,73 (d, 2 H); 2,30 (s, 6 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,27; 144,76; 137,80; 133,35; 130,03; 124,94; 123,85; 83,05; 20,61

EI-MS: m/z = 399 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 272 (10 %, [M-I]<sup>+</sup>); 257 (10 %, [M-I-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 180 (5 %)

**9-(4-Iodphenyl)carbazol (2a)**

Zu einer Suspension von 1 g (3,9 mmol) **8** in 10 ml 30 %iger wässriger Schwefelsäure tropft man bei 0 °C 300 mg (4,3 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser langsam hinzu, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man bei dieser Temperatur 30 min, versetzt mit 1 g (9,1 mmol) Natriumtetrafluoroborat, saugt ab; wäscht mit 20 ml 3 %iger Tetrafluoroborsäure und anschließend mit 20 ml Diethylether. Das so erhaltene 4-Carbazol-9-yl-benzendiazoniumsalz (**9**) wird bei 5 °C in 30 ml Wasser suspendiert. Anschließend gibt man 1 g (6,0 mmol) Kaliumiodid hinzu und erhitzt unter starkem Rühren auf 95-100 °C. Der Reaktionsbeginn macht sich durch Stickstoffentwicklung begleitet durch eine starke Aufblähung des Reaktionsgemisches bemerkbar. Nach 15 min bei dieser Temperatur wird die zähe rotbraune Masse abgetrennt und in Ether gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung überschüssigen Iods 10 min mit wenig Natriumsulfit (fest) gerührt, über Pottasche getrocknet und im Vakuum vom Ether befreit. SC des verbleibende Rückstand mit Cyclohexan ergibt **4** als farblose Kristalle.

Ausbeute: 0,58 g (40 % d. Th.)

Schmp.: 143 °C

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,12 (d, 2 H); 7,91 (d, 2 H); 7,50-7,27 (m, 8 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 140,61; 139,12; 137,61; 128,98; 126,09; 123,59; 120,39; 120,26; 120,23; 109,58

EI-MS: m/z = 369 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 241 (40 %, [M-HI]<sup>+</sup>); 120 (15 %)

**9-(4-Bromphenyl)carbazol (2b)**

1 g (6,0 mmol) Carbazol, 1,98 g (7 mmol) 4-Bromiodbenzol, 970 mg (7 mmol) Kaliumcarbonat und 100 mg Kupferpulver werden in 4 ml DMF 24 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird mit 20 ml Methanol/Wasser (50:50) ausgefällt, abgesaugt, mit 20 ml heißem Methanol gewaschen und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus n-Butanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,35 g (70 % d. Th.)

Schmp.: 147 °C (146-147 °C<sup>126</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,15 (d, 2 H); 7,76 (d, 2 H); 7,50-7,27 (m, 8 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 140,67; 136,85; 133,13; 128,76; 126,14; 123,47; 120,80; 120,33; 120,23; 109,62

EI-MS: m/z = 322 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 241 (40 %, [M-<sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>); 140 (5 %<sup>+</sup>); 121 (20 %, [C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>)

**(4-Nitrophenyl)diphenylamin (3)**

Zu einer Lösung von 1 g (4,1 mmol) Triphenylamin in 30 ml Eisessig tropft man vorsichtig bei 95 °C 400 mg (5,8 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser. Anschließend wird eine halbe Stunde bei der selben Temperatur gerührt, auf RT abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus n-Butanol umkristallisiert.

Ausbeute: 980 mg (82 % d. Th.)

Schmp.: 142-143 °C (144 °C<sup>127</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8,06 (d, 2 H); 7,44 (t, 4 H); 7,30-7,24 (m, 6 H); 6,79 (d, 2 H)

**9-(4-Nitrophenyl)carbazol (5)**

Darstellung nach <sup>52</sup> aus Carbazolkalium **4** und anschließender Reaktion mit Nitrobenzen.

Ausbeute: 70 % d. Th.

Schmp.: 213 °C (209-211 °C<sup>52</sup>)

**(4-Aminophenyl)diphenylamin (6)**

Darstellung nach <sup>127</sup> durch Reduktion von **3** in Ethanol mit Zinkstaub und Eisessig.

Ausbeute: 95 % d. Th.

Schmp.: 139-144 °C (145-148 °C<sup>127</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7,19 (t, 4 H); 6,90-6,85 (m, 6H); 6,79 (d, 2 H); 6,56 (d, 2 H); 5,07 (s, 2 H)

**4-Diphenylaminobenzendiazoniumtetrafluoroborat (7)**

Zu einer Suspension von 1 g (3,8 mmol) **6** in 10 ml 30 %iger wässriger Schwefelsäure tropft man bei 0 °C 300 mg (4,3 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser langsam so hinzu, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man bei dieser Temperatur 30 min, versetzt mit 1 g (9,1 mmol) Natriumtetrafluoroborat, saugt ab; wäscht mit 20 ml 3 %iger Tetrafluoroborsäure und anschließend mit 20 ml Diethylether.

Ausbeute: 1,07 g (81 % d. Th.)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8,26 (d, 2 H); 7,56 (t, 4 H); 7,47-7,41 (m, 6 H)

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 248 (3,95), 296 (3,83), 381 (4,21)

**9-(4-Aminophenyl)carbazol (8)**

Darstellung in Anlehnung an <sup>128</sup> durch Reduktion von **5** mit Raney-Nickel und 85 %igem Hydrazinhydrat in Ethanol bei 40 °C.

Ausbeute: 91 % d. Th.

Schmp.: 80-81 °C (82 °C<sup>53</sup>)

*Allg. Vorschr. 1: Synthese [(Trimethylsilyl)ethinyl]-substituierter Triarylamine*

In einem Schlenkgefäß werden 10 mmol des entsprechenden Iod- oder Bromarenes in 150 ml frisch destilliertem abs. Diisopropylamin gelöst. Zu dieser klaren Lösung werden dann 1 Mol % Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2 Mol % Kupfer(I)-iodid je Iod- bzw. Brom-einheit gegeben. Die Lösung wird zu vollständigen Entfernung von Sauerstoff ca. 15 min mit Argon gespült. Anschließend wird durch ein Septum ein Überschuß von Trimethylsilylacetylen (TMSA) (1,1 mol-Equivalente je Iod- bzw. Brom-substituent) bei Raumtemperatur zugespritzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur (Iodaromaten) bzw. bei 70 °C (Bromaromaten) wird die gebildete Suspension falls notwendig auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das zurückbleibende Diisopropylaminhydroiodid wird mit 100 ml Ether gewaschen. Das Filtrat wird mit der Diisopropylaminlösung vereinigt und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Aufarbeitung des Rückstands erfolgt produktspezifisch und ist in den entsprechenden Abschnitten beschrieben.

**(4-Trimethylsilylethinylphenyl)diphenylamin (10a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 1* wird analysenreines **10a** aus 3,7 g (10 mmol) **1a** durch Umsetzung mit 1,6 ml (11 mmol) TMSA nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Methanol als farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 3,35 g (98 % d. Th.)

Schmp.: 72–73 °C (95 °C<sup>129</sup>)

Elementaranalyse: C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NSi (M = 341,52 g/mol)

ber.: C: 80,89 % H: 6,79 % N: 4,10 %

gef.: C: 81,11 % H: 6,91 % N: 4,39 %

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 235 (4.22), 294<sub>sh</sub> (4.29), 313 (4.47)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 402 (0,46)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,07

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3058w, 3035w (CH), 2958w (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2154m (C≡C)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.30–7.22 (m, 6H); 7.07–7.00(m, 6H); 6.93 (d, 2H); 0.21 (s, 9H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,04; 147,15; 115,92; 132,91; 123,49; 122,15; 129,35; 124,91; 105,36; 93,04, 0,05

EI-MS: m/z = 341 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 326 (50 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 163 (10 %)

#### (4-Trimethylsilylethynylphenyl)di-p-tolylamin (10b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. I* wird analysenreines **10b** aus 4,0 g (10 mmol) **1b** durch Umsetzung mit 1,6 ml (11 mmol) TMSA nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril als farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 3,4 g (93 % d. Th.)

Schmp.: 110-111 °C

Elementaranalyse: C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>NSi (M = 369,57 g/mol)

ber.: C: 81,25 % H: 7,36 % N: 3,79 %

gef.: C: 81,33 % H: 7,35 % N: 3,44 %

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 234 (4.16), 305sh (4.36), 331 (4.47)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 422 (0,52)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,94

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3049w, 3030w (CH), 2954w (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2152m (C≡C)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,25 (d, 2H); 7,11 (d, 4H); 6,99 (d, 4H); 6,86 (d, 2H); 2,33 (s, 6H); 0,24 (s, 9H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,63; 144,59; 133,69; 114,66; 132,67; 130,07; 125,42; 120,50; 105,61; 92,52; 20,64; -0,18

EI-MS: m/z = 369 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 354 (25 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 177 (15 %)

#### 9-(4-Trimethylsilylethynylphenyl)carbazol (11)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. I* wird analysenreines **11** aus 3,3 g (10 mmol) **2b** durch Umsetzung mit 1,6 ml (11 mmol) TMSA nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol als farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 3,2 g (94 % d. Th.)

Schmp.: 157-158 °C

Elementaranalyse: C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NSi (M = 339,51 g/mol)

ber.: C: 81,37 % H: 6,23 % N: 4,13 %

gef.: C: 81,16 % H: 6,55 % N: 4,08 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 245(4,70); 294(4,36); 317(4,27); 328(4,15); 340(3,92)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 348; 364 (0,55)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,15 (d, 2 H); 7,70 (d, 2 H); 7,55 (d, 2 H); 7,44-7,42 (m, 4 H); 7,32-7,27 (m, 2 H); 0,30 (s, 9 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 140,58; 137,83; 133,46; 126,80; 126,13; 123,55; 122,14; 120,33; 120,28; 109,79; 104,23; 95,32; -0,29

EI-MS: m/z = 339 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 324 (60 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 294 (5 %, [M-3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 278 (5 %); 267 (5 %, [M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]); 256 (5 %); 241 (5 %); 162 (20 %)

*Allg. Vorschr. 2: Abspaltung der TMS-Schutzgruppen von [(Trimethylsilyl)ethinyl]-substituierten Triarylaminen (Protodesilylierung)*

Zu einer Suspension von 5 mmol des entsprechenden TMS-alkinylierten Triarylamins in 100 ml desoxygeniertem Methanol / Wasser (2 %) werden 750 mg (5,4 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei alle Komponenten in Lösung gehen. Die Lösung wird mit 200 ml Wasser versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen, in ca. 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung über Natriumsulfat sicc. getrocknet. Das fast analysenreine Produkt wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer unter Vakuum erhalten.

#### **(4-Ethinylphenyl)diphenylamin (12a)**

Umsetzung von 1,7 g (5 mmol) **10a** entsprechend der *Allg. Vorschr. 2* und Umkristallisation des Produktes aus Methanol unter Argon ergibt analysenreines **12a** als farblose Nadeln.

Ausbeute: 1,3 g (94 % d. Th.)

Schmp.: 109-110 °C (107-109 °C<sup>129</sup>)

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 229 (4,15); 321 (4,35)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 402 (0,36)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,07

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N (M = 269,34 g/mol)

ber.: C: 89,19 % H: 5,61 % N: 5,20 %

gef.: C: 88,80 % H: 5,95 % N: 5,59 %

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,32-7,24 (m, 6H); 7,09–7,01(m, 6H); 6,94 (d; 2H); 3,00 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,47; 147,12; 132,99; 129,46; 125,17; 123,78 ; 121,85; 114,57; 83,79; 76,11

EI-MS: m/z = 269 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 191 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); 166 (5 %, [M-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>)

#### (4-Ethynylphenyl)di-p-tolylamin (12b)

Umsetzung von 1,8 g (5 mmol) **10b** entsprechend der *Allg. Vorschr. 2* und Umkristallisation des Produktes aus Methanol unter Argon ergibt analysenreines **12b** als farblose Nadeln.

Ausbeute: 1,3 g (90 % d. Th.)

Schmp.: 95-96 °C

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 234 (4,11); 298 (4,3); 319 (4,34)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 423 (0,41)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,96

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N (M = 297,39 g/mol)

ber.: C: 88,85 % H: 6,44 % N: 4,71 %

gef.: C: 88,52 % H: 6,67 % N: 5,01 %

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,27 (d, 2H); 7,10 (d, 4H); 6,98 (d, 4H); 6,86 (d, 2H); 3,04 (s, 1H); 2,31 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,88; 144,54; 133,75; 113,43; 133,75; 132,87; 130,08; 125,44; 120,46; 84,02; 75,74; 20,62

EI-MS: m/z = 297 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 281 (5 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>)

#### 9-(4-Ethynylphenyl)carbazol (13)

Umsetzung von 1,7 g (5 mmol) **11** entsprechend der *Allg. Vorschr. 2* und Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril unter Argon ergibt analysenreines **13** als farblose Nadeln.

Ausbeute: 1,3 g (96 % d. Th.)

Schmp.: 105 °C

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 247(?); 294 (4,40); 309 (4,23); 326 (4,04); 340 (3,85)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 347; 362 (0,37)



Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N (M = 267,32 g/mol)

ber.: C: 89,86 % H: 4,90 % N: 5,24 %

gef.: C: 88,66 % H: 5,35 % N: 5,24 %

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,12 (d, 2 H); 7,71 (d, 2 H); 7,54 (d, 2 H); 7,41-7,39 (m, 4 H); 7,31-7,26 (m, 2 H); 3,16 (s, 1 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 140,59; 138,21; 133,70; 126,86; 126,09; 123,64; 121,15; 120,38; 120,29; 109,71; 82,78; 78,00

EI-MS: m/z = 267 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 241 (5 %, [M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 166 (5 %); 140 (5 %); 132 (10 %, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>); 120 (5 %, [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>)

### *Allg. Vorschr. 3: Synthese alkinylierter Triarylamine*

Zu einer Lösung von 1 mmol des entsprechenden Iod- oder Bromaromaten, 1 Mol % (12 mg) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2 Mol % (4 mg) Kupfer(Diodid) in einem Gemisch aus 20 ml DMF und 5 ml Diisopropylamin wird unter Argonatmosphäre 1,05 mmol des entsprechenden terminalen Alkins **12a,b** je Iod- bzw. Bromsubstituent unter Rühren zugegeben. Nach 4 Stunden rühren bei 40 ° (Iodarene) oder 70 °C (Bromarene) wird das Produkt durch Zugabe von 100 ml Methanol ausgefällt, abgesaugt, mit ca. 100 ml Methanol gewaschen und 2 Stunden bei 100 °C getrocknet. Die Aufarbeitung des Rückstands erfolgt produktspezifisch und ist in den entsprechenden Abschnitten beschrieben.

### **[4-(4-Bromphenylethynyl)phenyl]diphenylamin (14a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **14a** aus 283 mg (1 mmol) 4-Bromiodbenzol durch Umsetzung mit 283 mg (1,05 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol als schwachgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 398 mg (94 % d. Th.)

Schmp.: 174-175 °C

Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>BrN (M = 424,33 g/mol)

ber.: C: 73,59 % H: 4,28 % N: 3,30 %

gef.: C: 73,62 % H: 4,92 % N: 3,27 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 279 (4,25); 291 (4,26); 356 (4,51)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 428 (0,99)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,07

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,44 (d, 2 H); 7,35-7,24 (m, 8 H); 7,11-6,97 (m, 8 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,13; 147,11; 132,84; 132,51; 131,53; 129,40; 125,04; 123,63; 122,61; 122,14; 122,02; 115,57; 90,87; 87,55

EI-MS:  $m/z$  = 424 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 343 (10 %, [M-<sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>); 266 (5 %, [M-<sup>81</sup>Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>); 239 (5 %)

#### [4-(4-Bromphenylethynyl)phenyl]di-p-tolylamin (**14b**)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **14b** aus 283 mg (1 mmol) 4-Bromiodbenzol durch Umsetzung mit 312 mg (1,05 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol als schwachgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 443 mg (98 % d. Th.)

Schmp.: 178-179 °C

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>BrN (M = 452,39 g/mol)

ber.: C: 74,34 % H: 4,90 % N: 3,10 %

gef.: C: 75,09 % H: 5,36 % N: 3,11 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 280 (4,24); 297 (4,25); 360 (4,52)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 453 (0,84)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,43 (d, 2 H); 7,34-7,28 (m, 4 H); 7,07 (d, 4 H); 6,99 (d, 4 H); 6,91 (d, 2 H); 2,30 (s, 6 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,47; 144,53; 133,37; 132,77; 132,36; 131,48; 130,00; 125,26; 122,69; 121,85; 120,83; 114,40; 91,08; 87,23; 20,84

EI-MS:  $m/z$  = 451 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 435 (2 %, [M-CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>); 372 (5 %, [M-<sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>); 225 (5 %)

#### [4-(4-Trimethylsilylethynylphenylethynyl)phenyl]diphenylamin (**15a**)

Umsetzung von 212 mg (0,50 mmol) **14a** und 80  $\mu$ l (0,55 mmol) Trimethylsilylacetylen entsprechend der *Allg. Vorschr. 1*, SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril unter Argon ergibt analysenreines **15a** als gelbliche Kristalle.

Ausbeute: 201 mg (91 % d. Th.)

Schmp.: nicht kristallisierbar

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 290 (4,48); 371 (4,57)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 451 (0,78)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,05

Elementaranalyse: C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>NSi (M = 441,64 g/mol)

ber.: C: 84,31 % H: 6,16 % N: 3,17 %

gef.: C: 82,35 % H: 6,88 % N: 2,84 %

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,43 (ps, 4 H); 7,36 (d, 2 H); 7,30 (t, 4 H); 7,13-7,06 (m, 6 H); 6,98 (d, 2 H); 0,25 (s, 9 H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,89; 147,73; 133,10; 132,38; 131,79; 130,02 ; 125,76; 124,35; 123,14; 122,45; 116,02; 105,10; 96,62; 92,28; 88,61; 86,47; -0,08

EI-MS: m/z = 441 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 426 (20 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 396 (5 %, [M-3CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 213 (15 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])

#### **[4-(4-Trimethylsilylethynylphenylethynyl)phenyl]di-p-tolylamin (15b)**

Umsetzung von 226 mg (0,50 mmol) **14b** und 80  $\mu$ l (0,55 mmol) Trimethylsilylacetylen entsprechend der *Allg. Vorschr.* 3, SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril unter Argon ergibt analysenreines **15b** als gelbliche Kristalle.

Ausbeute: 216 mg (92 % d. Th.)

Schmp.: 142-143 °C

Elementaranalyse: C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>NSi (M = 469,69 g/mol)

ber.: C: 84,39 % H: 6,65 % N: 2,98 %

gef.: C: 84,31 % H: 7,16 % N: 2,99 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 292 (4,62); 373 (4,65)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 473 (0,62)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,93

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,39 (ps, 4 H); 7,30 (d, 2 H); 7,07 (d, 4 H); 6,99 (d, 4 H); 6,91 (d, 2 H); 2,30 (s, 6 H); 0,23 (s, 9 H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,56; 144,64; 133,41; 132,45; 131,84; 131,16; 130,04; 125,32; 123,94; 122,41; 120,92; 114,67; 104,86; 95,95; 92,02; 88,08; 20,83; -0,06

EI-MS: m/z = 469 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 454 (10 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 227 (15 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>])

**[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenyl]diphenylamin (16a)**

Umsetzung von 177 mg (0,40 mmol) **15a** entsprechend der *Allg. Vorschr. 2* und Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril unter Argon ergibt analysenreines **16a** als gelbe Kristalle.

Ausbeute: 146 mg (99 % d. Th.)

Schmp.: 163-164 °C

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>N (M = 369,46 g/mol)

ber.: C: 91,03 % H: 5,18 % N: 3,79 %

gef.: C: 89,57 % H: 5,66 % N: 4,09 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 285 (4,40); 370 (4,59)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 449 (0,88)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,05

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,49 (ps, 4 H); 7,40 (d, 2 H); 7,32 (t, 4 H); 7,16-7,10 (m, 6 H); 7,02 (d, 2 H); 3,25 (s, 1 H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,90; 147,70; 133,11; 132,62; 131,82; 130,01; 125,75; 124,76; 124,34; 122,41; 122,01; 115,90; 92,36; 88,46; 83,66; 79,22

EI-MS: m/z = 369 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 291 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); 267 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 184 (10 %, [M]<sup>2+</sup>); 167 (5 %)

**[4-(4-Ethynylphenylethynyl)phenyl]di-p-tolylamin (16b)**

Umsetzung von 188 mg (0,40 mmol) **15b** entsprechend der *Allg. Vorschr. 2* und Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril unter Argon ergibt analysenreines **16b** als gelbe Kristalle.

Ausbeute: 159 mg (97 % d. Th.)

Schmp.: 132-133 °C

Elementaranalyse: C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>N (M = 397,51 g/mol)

ber.: C: 90,64 % H: 5,83 % N: 3,52 %

gef.: C: 90,07 % H: 6,37 % N: 3,81 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 288 (4,66); 372 (4,73)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 470 (0,65)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,93

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,42 (ps, 4 H); 7,30 (d, 2 H); 7,07 (d, 4 H); 6,99 (d, 4 H); 6,92 (d, 2 H); 3,13 (s, 1 H); 2,31 (s, 6 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,61; 144,63; 133,45; 132,49; 132,03; 131,26; 130,07; 125,34; 124,36; 121,34; 120,90; 114,55; 92,13; 87,90; 83,46; 78,65; 20,87

EI-MS:  $m/z$  = 397 (100 %,  $[\text{M}]^+$ ); 381 (5 %,  $[\text{M}-\text{CH}_4]^+$ ); 198 (10 %,  $[\text{M}]^{2+}$ )

#### 4,4'-Bis(4-diphenylamino)tolan (17a)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **17a** aus 371 mg (1,0 mmol) **1a** durch Umsetzung mit 283 mg (1,05 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol als schwachgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 415 mg (81 % d. Th.)

Schmp.: 243 °C

Elementaranalyse:  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2$  (M = 512,64 g/mol)

ber.: C: 89,03 % H: 5,51 % N: 5,46 %

gef.: C: 88,56 % H: 5,99 % N: 5,90 %

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 303 (4,47); 373 (4,73)

Fluoreszenz-Emission ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 409 (0,99)

Cyclovoltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHP}$ ):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ]: 0,90; 1,09

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,34 (d, 4 H); 7,29 (t, 8 H), 7,11-7,04 (m, 12 H) 6,98 (d, 4 H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 147,77; 147,27; 132,29; 129,43; 125,03; 123,60; 122,28; 116,39; 88,76

EI-MS:  $m/z$  = 512 (100 %,  $[\text{M}]^+$ ); 369 (5 %); 256 (20 %,  $[\text{M}]^{2+}$ )

#### 4,4'-Bis(4-di-p-tolylamino)tolan (17b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **17b** aus 399 mg (1,0 mmol) **1b** durch Umsetzung mit 312 mg (1,05 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als schwachgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 478 mg (84 % d. Th.)

Schmp.: 252 °C

Elementaranalyse: C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> (M = 568,75 g/mol)

ber.: C: 88,69 % H: 6,38 % N: 4,93 %

gef.: C: 88,04 % H: 6,47 % N: 5,20 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 305 (4,44); 376 (4,75)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 423 (0,99)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,79; 1,00

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,28 (d, 4H); 7,10 (d, 8H), 6,99 (d, 8H), 6,89 (d, 4H), 2,31 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,12; 144,74; 133,51; 132,14; 130,06; 125,29; 120,99; 115,43; 88,66; 20,64

EI-MS: m/z = 568 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 369 (5 %); 284 (30 %, [M]<sup>2+</sup>); 181 (5 %)

#### 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)tolan (18)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **18** aus 322 mg (1,0 mmol) **6** durch Umsetzung mit 281 mg (1,05 mmol) **13** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als schwachgelbe, filzige Nadeln erhalten.

Ausbeute: 417 mg (82 % d. Th.)

Schmp.: 322-323 °C

Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (M = 508,61 g/mol)

ber.: C: 89,74 % H: 4,76 % N: 5,51 %

gef.: C: 89,61 % H: 5,25 % N: 5,62 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 236 (4,95); 286 (4,53); 293 (4,58); 331 (4,62); 343 (4,68)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 385 (0,99)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, 1,4-Dioxan-d<sub>8</sub>): δ [ppm] = 8,20 (d, 4H); 7,88 (d, 4H), 7,74 (d, 4H), 7,51-7,42 (m, 8H), 7,32 (t, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, 1,4-Dioxan-d<sub>8</sub>): δ [ppm] = 141,45; 138,90; 133,74; 127,83; 126,62; 124,39; 122,65; 120,87; 120,82; 110,35; 90,14

EI-MS: m/z = 508 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 341 (10 %, [M-Carbazol]<sup>+</sup>); 254 (50 %, [M]<sup>2+</sup>); 91 (100 %)

**2,5-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)thiophen (19a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **19a** aus 336 mg (1,0 mmol) 2,5-Diidothiophen durch Umsetzung mit 566 mg (2,1 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Toluol 2:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus wenig DMF mittels Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 450 mg (73 % d. Th.)

Schmp.: 188-190 °C

Elementaranalyse: C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S (M = 618,79 g/mol)

ber.: C: 85,40 % H: 4,89 % N: 4,53 % S: 5,18 %

gef.: C: 85,64 % H: 5,28 % N: 4,54 % S: 4,97 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 303 (4,66); 398(4,78)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 461 (0,43)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,02

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,36-7,27 (m, 12H), 7,13-7,07 (d, 14H); 6,97 (d, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,42; 147,04; 132,36; 131,50; 129,50; 125,32; 124,62; 123,91; 121,70; 114,85; 94,47; 81,39

EI-MS: m/z = 618 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 536 (5 %, [M-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>); 309 (20 %, [M]<sup>2+</sup>)

**2,5-Bis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)thiophen (19b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **19b** aus 336 mg (1,0 mmol) 2,5-Diidothiophen durch Umsetzung mit 625 mg (2,1 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus wenig DMF mittels Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 600 mg (89 % d. Th.)

Schmp.: 165-167 °C

Elementaranalyse: C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>S (M = 674,89 g/mol)

ber.: C: 85,42 % H: 5,68 % N: 4,15 % S: 4,75 %

gef.: C: 85,75 % H: 6,07 % N: 4,21 % S: 4,54 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 301 (4,51); 401 (4,72)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 478 (0,40)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,29 (d, 4H), 7,09-7,06 (m, 10H); 6,99 (d, 8H); 6,91 (d, 4H); 2,31 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 148,57; 144,49; 133,47; 132,30; 131,17; 130,05; 125,34; 124,64; 120,71; 114,09; 94,54; 81,39; 20,87

EI-MS: m/z = 674 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 337 (30 %, [M]<sup>2+</sup>)

### **2,5-Bis(4-carbazol-9-ylphenylethynyl)thiophen (20)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **20** aus 336 mg (1,0 mmol) 2,5-Diiodthiophen durch Umsetzung mit 561 mg (2,1 mmol) **13** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als farblose filzige Nadeln erhalten.

Ausbeute: 424 mg (69 % d. Th.)

Schmp.: 224-225 °C

Elementaranalyse: C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S (M = 614,76 g/mol)

ber.: C: 85,96 % H: 4,26 % N: 4,56 % S: 5,22 %

gef.: C: 77,45 % H: 4,56 % N: 4,45 % S: 5,02 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 237 (5,05); 287 (4,53); 293 (4,59); 328 (4,57); 344 (4,73); 369 (4,83)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 419 (0,44)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,14 (d, 4H); 7,76 (d, 4H); 7,59 (d, 4H); 7,47-7,28 (m, 14H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 140,43; 137,97; 132,98; 132,16; 126,82; 126,08; 124,65; 123,59; 121,40; 120,38; 120,30; 109,71; 93,58; 83,16

EI-MS: m/z = 614 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 307 (30 %, [M]<sup>2+</sup>)

### **1,4-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)benzen (21a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **21a** aus 330 mg (1,0 mmol) 1,4-Diiodbenzen durch Umsetzung mit 566 mg (2,1 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 564 mg (92 % d. Th.)

Schmp.: 197–199 °C



Elementaranalyse: C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (M = 612,76 g/mol)

ber.: C: 90,16 % H: 5,26 % N: 4,57 %

gef.: C: 90,17 % H: 5,62 % N: 4,52 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 300 (4,50); 384 (4,85)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 447 (0,99)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,06

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,47 (s, 4H); 7,37 (d, 4H), 7,30 (t, 8H), 7,13-7,06 (m, 12H), 6,99 (d, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,25; 147,15; 132,52; 131,34; 129,48; 125,22; 123,79; 123,13; 121,94; 115,54; 91,56; 88,30

EI-MS: m/z = 612 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 306 (10 %, [M]<sup>2+</sup>)

### 1,4-Bis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)benzen (21b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **21b** aus 330 mg (1,0 mmol) 1,4-Diodbenzen durch Umsetzung mit 625 mg (2,1 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Methylglycol als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 528 mg (79 % d. Th.)

Schmp.: 229-231 °C

Elementaranalyse: C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub> (M = 668,87 g/mol)

ber.: C: 89,78 % H: 6,03 % N: 4,19 %

gef.: C: 90,22 % H: 6,61 % N: 4,05 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 299 (4,55); 391 (4,90)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 469 (0,80)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,94

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,45 (s, 4H); 7,32 (d, 4H), 7,11 (d, 8H), 7,00 (d, 8H), 6,90 (d, 4H); 2,32 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 148,39; 144,58; 133,33; 132,40; 131,24; 130,01; 125,24; 123,03; 120,90; 114,69; 91,68; 88,24; 20,85

EI-MS: m/z = 668 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 334 (10 %, [M]<sup>2+</sup>)

**4,4'-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)biphenyl (22a)**

Entsprechend *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **22a** aus 406 mg (1,0 mmol) 4,4'-Diiodbiphenyl durch Umsetzung mit 566 mg (2,1 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol / DMF 4:1 (v/v) als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 572 mg (83 % d. Th.)

Schmp.: 215-216 °C

Elementaranalyse: C<sub>52</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> (M = 688,86 g/mol)

ber.: C: 90,67 % H: 5,27 % N: 4,07 %

gef.: C: 90,80 % H: 5,73 % N: 4,44 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 300 (4,58); 380 (4,97)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 456 (0,86)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,04

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,63+7,58 (d+d, 8H); 7,39 (d, 4H); 7,30 (t, 8H); 7,13-7,06 (m, 12H); 7,00 (d, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,13; 147,15; 139,64; 132,47; 131,88; 129,45; 126,85; 125,15; 123,73; 122,87; 121,99; 115,71; 90,67; 88,31

EI-MS: m/z = 688 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 668 (5 %); 344 (10 %, [M]<sup>2+</sup>)

**4,4'-Bis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)biphenyl (22b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **22b** aus 406 mg (1,0 mmol) 4,4'-Diiodbiphenyl durch Umsetzung mit 625 mg (2,1 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 730 mg (98 % d. Th.)

Schmp.: 237-238 °C

Elementaranalyse: C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub> (M = 744,96 g/mol)

ber.: C: 90,29 % H: 5,95 % N: 3,76 %

gef.: C: 90,70 % H: 6,38 % N: 4,06 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 302 (4,63); 384 (5,03)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 473 (0,68)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,62+7,57 (d+d, 8H); 7,34 (d, 4H); 7,12 (d, 8H); 7,01 (d, 8H); 6,91 (d, 4H); 2,32 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, 1,4-Dioxan-d<sub>8</sub>): δ [ppm] = 149,24; 145,62; 140,25; 133,89; 133,03; 132,41; 130,65; 127,39 126,01; 125,9; 121,64; 115,76; 91,42; 88,86; 20,65

EI-MS: m/z = 744 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 688 (10 %, [M-4CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 372 (20 %, [M]<sup>2+</sup>)

### **1,2-Bis[4-(4-diphenylaminophenylethynyl)phenyl]ethin (23a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **23a** aus 102 mg (0,24 mmol) **14a** durch Umsetzung mit 89 mg (0,24 mmol) **16a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 8:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 120 mg (70 % d. Th.)

Schmp.: 205-207 °C

Elementaranalyse: C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> (M = 712,88 g/mol)

ber.: C: 90,98 % H: 5,09 % N: 3,93 %

gef.: C: 90,52 % H: 5,40 % N: 3,44 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 303 (4,70); 394 (4,94)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 471 (0,63)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,04

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,50 (ps, 8H), 7,38 (d, 4H); 7,30 (d, 8H); 7,13-7,07 (m, 12H); 6,99 (d, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,32; 147,14; 132,56; 131,59; 131,40; 129,49; 125,24; 123,83; 122,50; 121,90; 121,80; 115,45; 91,89; 90,87; 88,24

ESI-MS: m/z = 712,4 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

### **1,2-Bis[4-(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)phenyl]ethin (23b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **23b** aus 109 mg (0,24 mmol) **14b** durch Umsetzung mit 95 mg (0,24 mmol) **16b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus wenig DMF mit Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 131 mg (71 % d. Th.)

Schmp.: 241-243 °C

Elementaranalyse: C<sub>58</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub> (M = 768,98 g/mol)

ber.: C: 90,59 % H: 5,77 % N: 3,64 %

gef.: C: 91,80 % H: 6,00 % N: 3,66 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 302(4,71); 394(4,92)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 495 (0,52)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,46 (ps, 8H), 7,31 (d, 4H); 7,07 (d, 8H); 7,00 (d, 8H); 6,92 (d, 4H); 2,31(s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 148,49; 144,57; 133,38; 132,44; 131,46; 131,31; 130,02; 125,28; 123,76; 122,33; 120,85; 114,57; 92,07; 90,91; 88,13; 20,84

ESI-MS: m/z = 768,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

#### **1,4-Bis[4-(4-diphenylaminophenylethynyl)phenylethynyl]benzen (24a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **24a** aus 60 mg (0,18 mmol) 1,4-Diodbenzen durch Umsetzung mit 140 mg (0,38 mmol) **16a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als hellgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 110 mg (75 % d. Th.)

Schmp.: 276-277 °C

Elementaranalyse: C<sub>62</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub> (M = 812,99 g/mol)

ber.: C: 91,60 % H: 4,96 % N: 3,45 %

gef.: C: 84,57 % H: 5,22 % N: 3,33 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 307 (4,74); 387 (5,07)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 479 (0,58)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,03

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,54 (s, 4H), 7,53+7,49 (d+d, 8H); 7,38 (d, 4H); 7,30 (d, 8H); 7,13-7,07 (m, 12H); 6,99 (d, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Pyridin-d<sub>5</sub>): δ [ppm] = 148,94; 147,65; 133,25; 132,22; 132,05; 130,06; 125,71; 124,40; 122,55; 116,21; 93,03; 92,10; 91,71; 89,24 (die fehlenden 4 Signale sind durch Pyridin-d<sub>5</sub> Peaks überlagert)

ESI-MS: m/z = 812,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 406,3 (14 %, [M]<sup>2+</sup>)

**1,4-Bis[4-(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)phenylethynyl]benzen (24b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **24b** aus 60 mg (0,18 mmol) 1,4-Diodbenzen durch Umsetzung mit 151 mg (0,38 mmol) **16b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als hellgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 127 mg (81 % d. Th.)

Schmp.: 270-272 °C

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub> (M = 869,10 g/mol)

ber.: C: 91,21 % H: 5,57 % N: 3,22 %

gef.: C: 86,44 % H: 5,88 % N: 3,08 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 308 (4,79); 350sh (4,86); 395 (5,13)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 506 (0,43)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,54 (s, 4H), 7,52+7,48 (d+d, 8H); 7,34 (d, 4H); 7,12 (d, 8H); 7,01 (d, 8H); 6,91 (d, 4H); 2,33 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 149,30; 145,09; 134,33; 132,96; 132,13; 132,10; 131,85; 130,60; 126,00; 124,51; 123,65; 122,79; 121,02; 114,78; 92,63; 91,57; 91,10; 88,36; 20,89

ESI-MS: m/z = 869,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 434,8 (20 %, [M]<sup>2+</sup>)

**4,4'-Bis[4-(4-diphenylaminophenylethynyl)phenylethynyl]biphenyl (25a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **25a** aus 73 mg (0,18 mmol) 4,4'-Diodbiphenyl durch Umsetzung mit 140 mg (0,38 mmol) **16a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als hellgelbe filzige Nadeln erhalten.

Ausbeute: 154 mg (96 % d. Th.)

Schmp.: 316-317 °C

Elementaranalyse: C<sub>68</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub> (M = 889,09 g/mol)

ber.: C: 91,86 % H: 4,99 % N: 3,15 %

gef.: C: 91,24 % H: 5,48 % N: 2,93 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 312 (4,87); 344sh (4,99); 385 (5,20)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 473 (0,65)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,06

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,67+7,63 (d+d, 8H); 7,54+7,50 (d+d, 8H); 7,38 (d, 4H); 7,30 (t, 8H); 7,13-7,07 (d, 12H); 6,99 (d, 4H)

ESI-MS: m/z = 888,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 444,3 (42 %, [M]<sup>2+</sup>)

#### 4,4'-Bis[4-(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)phenylethynyl]biphenyl (25b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **25b** aus 73 mg (0,18 mmol) 4,4'-Diiodbiphenyl durch Umsetzung mit 151 mg (0,38 mmol) **16b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als hellgelbe filzige Nadeln erhalten.

Ausbeute: 154 mg (97 % d. Th.)

Schmp.: 305-307 °C

Elementaranalyse: C<sub>72</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub> (M = 945,20 g/mol)

ber.: C: 91,49 % H: 5,55 % N: 2,96 %

gef.: C: 90,53 % H: 6,04 % N: 2,63 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 311(4,83); 348sh(4,96); 389(5,15)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 493 (0,54)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,64 (ps, 8H); 7,53+7,49 (d+d, 8H); 7,34 (d, 4H); 7,12 (d, 8H); 7,01 (d, 8H); 6,91 (d, 4H); 2,32(s, 12H)

ESI-MS: m/z = 944,6 (96 %, [M]<sup>+</sup>); 472,4 (100 %, [M]<sup>2+</sup>)

#### 1,3,5-Triiodbenzen (26) (über 2,4,6-Triiodanilin)

1 g Anilin (10,7 mmol), 3,26 g Iod (12,8 mmol) und 1,66 g (8,4 mmol) Natriumiodat werden in 20 ml Eisessig 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Kristallbrei aus 2,4,6-Triiodanilin wird abgesaugt, unter Argonatmosphäre in wenig (~15 ml) heißem DMF gelöst, mit einem Überschuss Methanol ausgefällt und nach Filtration im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,53 g (90 % d. Th.)

Schmp.: 189 °C (186-187 °C<sup>130</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMF-d<sub>7</sub>): δ [ppm] = 7,98 (s, 2 H); 5,49 (s, 2H)

Die Darstellung von **26** erfolgte in Anlehnung an <sup>131</sup> 250 mg Natriumnitrit werden dazu langsam unter Rühren in 2 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Anschließend wird unter Kühlung

die Suspension von 1 g (2,12 mmol) 2,4,6-Triiodanilin in 20 ml Eisessig so zugetropft, dass die Temperatur unterhalb von 15 °C bleibt. Nach beendeter Amin-Zugabe wird 30 min bei 15-20 °C nachgerührt. Die so erhaltene Diazoniumsalz-Lösung wird innerhalb von 15 min unter Rühren in eine Suspension von 1,4 g Kupfer(I)-oxid in 20 ml wasserfreiem Ethanol eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 30 min bei 50 °C nachgerührt und die Reaktionsmischung in 100 ml Eiswasser gegossen. Dreimalige Extraktion mit 50 ml Methylenchlorid, trocknen der organische Phase über Natriumsulfat, abziehen das Solvens im Vakuum und Umkristallisation aus n-Butanol ergibt **26**.

Ausbeute: 889 mg (92 % d. Th.)

Schmp.: 185-186 °C (184 °C<sup>132</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,97 (s, 3H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 144,46; 95,16

### 1,2,4,5-Tetraiodbenzen (27)

Darstellung nach <sup>133</sup> durch Iodierung von Benzen mit Periodsäure und Kaliumiodid in konzentrierter Schwefelsäure.

Ausbeute: 63 % d. Th.

Schmp.: 255-256 °C (249-252 °C<sup>133</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,24 (s, 4H)

### Hexaiodbenzen (28)

Darstellung nach <sup>133</sup> durch Iodierung von Benzen mit Periodsäure und Kaliumiodid in konzentrierter Schwefelsäure.

Ausbeute: 40 % d. Th.

Schmp.: >360 °C (430 °C<sup>133</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 121,23 (121,40<sup>133</sup>)

### 1,3,5-Tris(4-diphenylaminophenylethynyl)benzen (29a)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **29a** aus 82 mg (0,18 mmol) 1,3,5-Triiodbenzen (**26**) durch Umsetzung mit 153 mg (0,57 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als hellgelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 135 mg (85 % d. Th.)

Schmp.: 119-120 °C

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub> (M = 880,08 g/mol)

ber.: C: 90,07 % H: 5,15 % N: 4,77 %

gef.: C: 93,34 % H: 5,55 % N: 4,73 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 294 (4,74); 369 (5,10)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 436 (0,92)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,88; 1,07

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,56 (s, 3H); 7,38 (d, 6H); 7,30 (t, 12H); 7,13-7,06 (m, 18H); 6,99 (d, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,38; 147,12; 133,25; 132,64; 129,48; 125,24; 124,40; 123,83; 121,86; 115,22; 90,83; 87,07

ESI-MS: m/z = 879,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

### 1,3,5-Tris(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)benzen (29b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* **29b** wird analysenreines **38** aus 82 mg (0,18 mmol) 1,3,5-Triiodbenzen (**26**) durch Umsetzung mit 170 mg (0,57 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als hellgelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 153 mg (88 % d. Th.)

Schmp.: 126-127 °C

Elementaranalyse: C<sub>72</sub>H<sub>57</sub>N<sub>3</sub> (M = 964,24 g/mol)

ber.: C: 89,68 % H: 5,96 % N: 4,36 %

gef.: C: 83,04 % H: 6,06 % N: 4,30 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 297 (4,78); 374 (5,11)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 450 (0,75)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,94

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,52 (s, 3H); 7,30 (d, 6H); 7,07 (d, 12H); 7,00 (d, 12H); 6,92 (d, 6H); 2,31 (s, 18H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 148,47; 144,55; 133,36; 133,19; 132,47; 130,01; 125,27; 124,26; 120,83; 114,43; 90,83; 87,05; 20,85

ESI-MS: m/z = 964,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

### 1,3,5-Tris(4-carbazol-9-ylphenylethynyl)benzen (30)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **30** aus 82 mg (0,18 mmol) 1,3,5-



Triiodbenzen (**26**) durch Umsetzung mit 152 mg (0,57 mmol) **13** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als farblose filzige Nadeln erhalten.

Ausbeute: 143 mg (91 % d. Th.)

Schmp.: >360 °C

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub> (M = 874,04 g/mol)

ber.: C: 90,69 % H: 4,50 % N: 4,81 %

gef.: C: 83,72 % H: 5,05 % N: 4,94 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 237 (5,10); 257 (4,96); 286 (4,94); 293 (4,97); 330 (4,89); 342 (4,93)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 403 (0,99)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,17 (d, 6H); 7,85 (d, 6H); 7,82 (s, 3H); 7,65 (d, 6H); 7,51-7,42 (m, 12H); 7,32 (t, 6H)

### 1,2,4,5-Tetrakis(4-diphenylaminophenylethynyl)benzen (**31a**)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **31a** aus 105 mg (0,18 mmol) 1,2,4,5-Tetriodbenzen (**27**) durch Umsetzung mit 204 mg (0,76 mmol) **12a** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als gelbbraune Kristalle erhalten.

Ausbeute: 134 mg (65 % d. Th.)

Schmp.: 289-291 °C

Elementaranalyse: C<sub>86</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub> (M = 1147,41 g/mol)

ber.: C: 90,02 % H: 5,10 % N: 4,88 %

gef.: C: 89,78 % H: 5,68 % N: 4,89 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 306 (4,89); 379 (4,96); 412 (4,93)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 498 (0,83)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,89; 1,07

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,66 (s, 2H); 7,40 (d, 8H); 7,28 (t, 16H); 7,12-7,06 (m, 24H); 6,97 (d, 8H)

**1,2,4,5-Tetrakis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)benzen (31b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **31b** aus 105 mg (0,18 mmol) 1,2,4,5-Tetriodbenzen (**27**) durch Umsetzung mit 226 mg (0,76 mmol) **12b** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als gelbbraune Kristalle erhalten.

Ausbeute: 136 mg (60 % d. Th.)

Schmp.: 305-307 °C

Elementaranalyse: C<sub>94</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub> (M = 1259,62 g/mol)

ber.: C: 89,63 % H: 5,92 % N: 4,45 %

gef.: C: 89,28 % H: 6,08 % N: 4,78 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 303 (4,95); 382 (4,99); 420 (4,99)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 507 (0,34)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,95

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,63 (s, 2H); 7,33 (d, 8H); 7,06 (d, 16H); 6,99 (d, 16H); 6,90 (d, 8H); 2,30 (s, 24H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 148,52; 144,58; 134,36; 133,36; 132,53; 130,02; 125,31; 124,87; 120,83; 114,79; 95,75; 87,10; 20,85

ESI-MS: m/z = 1259,7 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 629,9 (98 %, [M]<sup>2+</sup>)

**Hexakis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)benzen (32)**

Entgegen der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **32** nach 72 Stunden Rühren bei 70 °C aus 150 mg (0,18 mmol) Hexaiodbenzen (**28**) durch Umsetzung mit 337 mg (1,14 mmol) **12b** nach Filtration des Feststoffs, waschen mit Methanol, FC des Rückstandes mit einer Mischung aus Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v), waschen des chromatographierten Feststoffs mit DMF und anschließender Umkristallisation aus DMF als braune Kristalle erhalten.

Ausbeute: 77 mg (23 % d. Th.)

Schmp.: >360 °C

Elementaranalyse: C<sub>138</sub>H<sub>108</sub>N<sub>6</sub> (M = 1850,37 g/mol)

ber.: C: 89,58 % H: 5,88 % N: 4,54 %

gef.: C: 87,73 % H: 6,55 % N: 3,78 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 303 (5,13); 429 (5,19)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\phi$ ) = 517 (0,23)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,96

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,40 (d, 12H); 7,08 (d, 24H); 6,99 (d, 24H); 6,88 (d, 12H); 2,31 (s, 36H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,95; 144,51; 133,83; 132,65; 130,12; 126,62; 125,56; 120,52; 114,48; 99,84; 86,96; 20,67

ESI-MS:  $m/z$  = 1849,9 (28 %, [M]<sup>+</sup>); 925,0 (100 %, [M]<sup>2+</sup>)

### Tris(4-iodphenyl)amin (33)

1 g (4,1 mmol) Triphenylamin, 1,24 g (4,9 mmol) gemörsertes Iod und 630 mg (3,2 mmol) Natriumiodat in 20 ml Eisessig werden 3 Stunden bei einer Temperatur von 85 °C gerührt. Nach dieser Zeit lässt man abkühlen, saugt ab, wäscht intensiv mit Methanol und kristallisiert aus Toluol/Methanol (1:8) um.

Ausbeute: 1,62 g (64 % d. Th.)

Schmp.: 167 °C (188-190°C<sup>134</sup>)

### 9-(4-Bromphenyl)-3,6-diiodcarbazol (34a)

100 mg (0,31 mmol) **2b**, 63 mg (0,25 mmol) gemörsertes Iod und 32 mg (0,16 mmol) Natriumiodat in 2 ml Eisessig werden 4 Stunden bei 80-90 °C gerührt. Nach dieser Zeit lässt man abkühlen, saugt ab und kristallisiert aus n-Butanol um.

Ausbeute: 140 mg (78 % d. Th.)

Schmp.: 228-229 °C

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 238 (4,75sh), 246 (4,79), 269 (4,55), 295 (4,37), 304 (4,34), 343 (3,72), 355 (3,68)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,40 (s, 2 H); 7,76 (d, 2 H); 7,69 (d, 2 H); 7,40 (d, 2 H); 7,16 (d, 2 H)

EI-MS:  $m/z$  = 573 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 447 (20 %, [M-I]<sup>+</sup>); 367 (5 %, [M-Br-I]<sup>+</sup>); 321 (5 %, [M-2I]<sup>+</sup>); 286 (10 %); 240 (35 %, [M-2I-Br]<sup>+</sup>); 183 (25 %); 164 (5 %); 127 (8 %); 119 (25 %, [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup>); 106 (8 %)

### 9-(4-Iodphenyl)-3,6-diiodcarbazol (34b)

100 mg (0,27 mmol) **2b**, 55 mg (0,22 mmol) gemörsertes Iod und 28 mg (0,14 mmol) Natriumiodat in 2 ml Eisessig werden 4 Stunden bei 80-90 °C gerührt. Nach dieser Zeit lässt man abkühlen, saugt ab und kristallisiert aus n-Butanol um.

Ausbeute: 143 mg (85 % d. Th.)

Schmp.: 210-211 °C

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 240 (4,82 $sh$ ), 247 (4,85), 271 (4,79), 304 (4,49 $sh$ ), 343 (3,54), 356 (3,52)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,40 (s, 2 H); 7,76 (d, 2 H); 7,69 (d, 2 H); 7,40 (d, 2 H); 7,16 (d, 2 H)

EI-MS: m/z = 621 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 508 (15 %, 2I<sub>2</sub>); 494 (15 %, [M-I]<sup>+</sup>); 367 (5 %, [M-2I]<sup>+</sup>); 310 (5 %, [M]<sup>2+</sup>); 286 (10 %); 240 (20 %, [M-2I-Br]<sup>+</sup>); 183 (5 %); 164 (5 %); 119 (25 %, [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup>)

### Tris[4-(4-diphenylaminophenylethynyl)phenyl]amin (35a)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **35a** aus 112 mg (0,18 mmol) **33** durch Umsetzung mit 153 mg (0,57 mmol) **12a** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Toluol 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 149 mg (79 % d. Th.)

Schmp.: 247-249 °C

Elementaranalyse: C<sub>78</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub> (M = 1047,29 g/mol)

ber.: C: 89,45 % H: 5,20 % N: 5,35 %

gef.: C: 81,73 % H: 5,38 % N: 5,50 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 300 (4,69); 390 (5,13)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 423 (0,79)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,88; 1,03; 1,19

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Dioxan-d<sub>8</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,46 (d, 6H); 7,39 (d, 6H); 7,31 (t, 12H); 7,17-7,03 (m, 30H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, Dioxan-d<sub>8</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,70; 148,22; 147,48; 133,22; 133,09; 129,99; 129,49; 128,72; 125,63; 124,77; 124,06; 123,16; 119,05; 117,27

ESI-MS: m/z = 1130,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 565,3 (48 %, [M]<sup>2+</sup>)

### Tris[4-(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)phenyl]amin (35b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **35b** aus 112 mg (0,18 mmol) **33** durch Umsetzung mit 170 mg (0,57 mmol) **12b** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Toluol 2:1 (v/v) und anschließender zweifacher Umfällung aus wenig Toluol mit Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 149 mg (78 % d. Th.)

Schmp.: 154-155 °C

Elementaranalyse: C<sub>84</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub> (M = 1131,45 g/mol)

ber.: C: 89,17 % H: 5,88 % N: 4,95 %

gef.: C: 88,46 % H: 6,15 % N: 4,59 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 302 (4,73); 395 (5,16)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 425 (0,74)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,84; 0,92; 1,15

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,40 (d, 6H); 7,31 (d, 6H); 7,11 (d, 12H); 7,06 (d, 6H); 7,00 (d, 12H); 6,90 (d, 6H); 2,32 (s, 18H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,32; 146,47; 144,64; 133,61; 132,49; 132,25; 130,06; 125,35; 124,08; 120,79; 118,31; 114,95; 89,63; 88,15; 20,63

ESI-MS: m/z = 1131,8 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 565,9 (11 %, [M]<sup>2+</sup>)

**3,6-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)-9-[4-(4-diphenylaminophenylethynyl)-phenyl]carbazol (36a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **36a** aus 103 mg (0,18 mmol) **34b** durch Umsetzung mit 153 mg (0,57 mmol) **12a** nach nach SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender zweifacher Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 164 mg (87 % d. Th.)

Schmp.: 148-150 °C

Elementaranalyse: C<sub>78</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub> (M = 1045,27 g/mol)

ber.: C: 89,63 % H: 5,01 % N: 5,36 %

gef.: C: 88,90 % H: 5,44 % N: 4,98 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 301 (4,83); 372 (5,13)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 422 (0,71)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,95; 1,07

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,27 (s, 2H); 7,73 (d, 2H); 7,56+7,52 (d+d, 4H); 7,43-7,40 (m, 6H); 7,35 (d, 2H), 7,30-7,25 (m, 12H); 7,12-7,00 (m, 24H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,17; 147,60; 147,25; 147,08; 140,34; 136,28; 133,00; 132,61; 132,41; 129,93; 129,41; 129,35; 126,70; 125,06; 124,85; 123,86; 123,65; 123,39; 123,25; 123,12; 122,52; 122,13; 116,60; 115,59; 115,50; 109,98; 91,07; 89,48; 88,38; 87,71

ESI-MS:  $m/z$  = 1044,5 (100 %,  $[\text{M}]^+$ )

**3,6-Bis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)-9-[4-(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)-phenyl]carbazol (36b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **36b** aus 103 mg (0,18 mmol) **34b** durch Umsetzung mit 170 mg (0,57 mmol) **12b** nach nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender zweifacher Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 172 mg (85 % d. Th.)

Schmp.: 162-164 °C

Elementaranalyse:  $\text{C}_{84}\text{H}_{64}\text{N}_4$  (M = 1129,43 g/mol)

ber.: C: 89,33 % H: 5,71 % N: 4,96 %

gef.: C: 88,39 % H: 6,00 % N: 4,86 %

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 259 (4,8); 300 (4,86); 373 (5,09)

Fluoreszenz-Emission ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 447 (0,75)

Cyclovoltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHP}$ ):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ]: 0,91

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,26 (s, 2H); 7,71 (d, 2H); 7,55+7,51 (d+d, 4H); 7,36 (t, 8H); 7,09-6,94 (m, 30H); 2,31 (s, 18H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,54; 147,99; 144,74; 144,54; 140,30; 136,21; 133,41; 133,11; 132,94; 132,49; 132,28; 129,90; 130,03; 129,97; 126,69; 125,29; 125,10; 123,79; 123,35; 123,11; 121,27; 120,86; 115,68; 115,53; 114,90; 109,95; 91,30; 89,17; 88,55; 87,45; 20,84

ESI-MS:  $m/z$  = 1129,7 (100 %,  $[\text{M}]^+$ ); 564,9 (30 %,  $[\text{M}]^{2+}$ )

**Tris[4-(4-carbazol-9-ylphenylethynyl)phenyl]amin (37)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **37** aus 112 mg (0,18 mmol) **33** durch Umsetzung mit 152 mg (0,57 mmol) **13** nach Filtration des Feststoffs, waschen mit Methanol und Methylenchlorid und anschließender Extraktion mit Methylenchlorid in einer Soxhlet-Umlaufapparatur und als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 180 mg (96 % d. Th.)

Schmp.: 236-238 °C

Elementaranalyse: C<sub>78</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub> (M = 1041,24 g/mol)

ber.: C: 89,97 % H: 4,65 % N: 5,38 %

gef.: C: 88,18 % H: 4,86 % N: 5,50 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 237 (5,14); 283 (4,77); 293 (4,79); 329 (4,71); 344 (4,80); 379 (5,01)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 421 (0,56)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,16 (d, 6H); 7,79 (d, 6H); 7,61 (d, 6H); 7,55 (d, 6H); 7,50-7,41 (m, 12H); 7,31 (t, 6H); 7,17 (d, 6H)

### **3,6-Bis(4-carbazol-9-ylphenylethynyl)-9-[4-(4-carbazol-9-ylphenylethynyl)phenyl]-carbazol (38)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **38** aus 103 mg (0,18 mmol) **34b** durch Umsetzung mit 152 mg (0,57 mmol) **13** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender zweifacher Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 157 mg (84 % d. Th.)

Schmp.: 200-202 °C

Elementaranalyse: C<sub>78</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub> (M = 1039,23 g/mol)

ber.: C: 90,15 % H: 4,46 % N: 5,39 %

gef.: C: 89,49 % H: 4,96 % N: 5,05 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 237 (5,13); 287 (4,86); 294 (4,89); 344 (5,05); 356 (5,01)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 447 (0,75)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8,41 (s, 2H); 8,15-8,13 (m, 6H); 7,87-7,80 (m, 8H); 7,68 (d, 2H); 7,60 (t, 8H); 7,46-7,40 (s, 14H); 7,34-7,27 (m, 6H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 140,76; 140,67; 140,58; 138,03; 137,38; 136,61; 133,38; 133,23; 133,00; 130,27; 126,91; 126,09; 126,05; 124,29; 123,68; 123,60; 123,28; 122,72; 122,89; 121,83; 120,41; 120,39; 120,20; 120,14; 115,32; 110,17; 109,77; 109,73; 91,27; 90,16; 89,32; 87,75 (2 Signale fehlen bzw. sind eq.)

*Allg. Vorschr. 4: Trimerisierung von Acetylenen (12a-13) und Tolanen (17a-18)*

Zu einer Lösung / Suspension von 1 mmol der Ethinylverbindungen **12a-13** und **17a-18** in 20 ml absolutiertem 1,4-Dioxan wird unter Argon 34 mg (0,1 mmol) Dicobaltoctacarbonyl gegeben. Die braune Suspension wird 30 Stunden bei 95 °C gerührt (vollständiger Umsatz wird durch DC kontrolliert). Nach dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Methanol / Wasser (10 %) versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit 50 ml Methanol gewaschen. Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgt produktspezifisch und ist in entsprechenden Abschnitten beschrieben.

**1,2,4-Tris(4-diphenylaminophenyl)benzen (39a)**

Umsetzung von 269 mg (1 mmol) **12a** entsprechend der *Allg. Vorschr. 4*, SC des Rückstandes mit Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus wenig Toluol mit Methanol ergibt analysenreines **39a** als schwachgelbes Pulver.

Ausbeute: 202 mg (75 % d. Th.)

Schmp.: kein Schmelzpunkt

Elementaranalyse:  $\text{C}_{60}\text{H}_{45}\text{N}_3$  (M = 808,02 g/mol)

ber.: C: 89,19 % H: 5,61 % N: 5,20 %

gef.: C: 87,71 % H: 5,90 % N: 4,98 %

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 295 (5,02); 340 (4,90)

Fluoreszenz-Emission ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 435 (0,87)

Cyclovoltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHP}$ ):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ]: 0,95; 1,05

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,62-7,55 (m, 4H); 7,47 (d, 1H); 7,30-7,20 (m, 12H); 7,14-6,93 (m, 28H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 147,81 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 147,74 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 147,42 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 146,48 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 146,39 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 140,76 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 139,46 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 138,88 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 136,06 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 135,62 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ); 134,46 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 130,85 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 130,78 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 130,73 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 129,37 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 129,31 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 128,41 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 127,69 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 125,35 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 124,53 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 124,28 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 123,87 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 123,29 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 123,23 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 123,09 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ ); 122,84 ( $\text{C}_{\text{ar-H}}$ )

ESI-MS:  $m/z$  = 807,6 (100 %,  $[\text{M}]^+$ )



**1,2,4-Tris(4-di-p-tolylaminophenyl)benzen (39b)**

Umsetzung von 297 mg (1 mmol) **12b** entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift *Allg. Vorschr. 4*, SC des Rückstandes mit Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus wenig Toluol mit Methanol ergibt **39b** als schwachgelbes Pulver.

Ausbeute: 178 mg (60 % d. Th.)

Schmp (DSC): 217 °C

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>57</sub>N<sub>3</sub> (M = 892,18 g/mol)

ber.: C: 88,85 % H: 6,44 % N: 4,71 %

gef.: C: 87,17 % H: 8,00 % N: 3,43 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 282 (4,92); 346 (4,72)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 443 (0,82)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,83; 0,92

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,61-7,51 (m, 4H); 7,44 (d, 1H); 7,11-6,98 (m, 22H); 6,96 (d, 8H); 6,89-6,86 (m, 4H); 2,32 (s, 6H); 2,30 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,14 (C<sub>ar</sub>); 147,16 (C<sub>ar</sub>); 147,06 (C<sub>ar</sub>); 145,68 (C<sub>ar</sub>); 145,57 (C<sub>ar</sub>); 141,14 (C<sub>ar</sub>); 139,73 (C<sub>ar</sub>); 139,15 (C<sub>ar</sub>); 135,52 (C<sub>ar</sub>); 135,07 (C<sub>ar</sub>); 133,82 (C<sub>ar</sub>); 133,23 (C<sub>ar</sub>); 132,89 (C<sub>ar</sub>); 132,88 (C<sub>ar</sub>); 130,96 (C<sub>ar</sub>-H); 130,89 (C<sub>ar</sub>-H); 130,27 (C<sub>ar</sub>-H); 130,19 (C<sub>ar</sub>-H); 128,56 (C<sub>ar</sub>-H); 127,79 (C<sub>ar</sub>-H); 125,40 (C<sub>ar</sub>-H); 125,12 (C<sub>ar</sub>-H); 124,86 (C<sub>ar</sub>-H); 124,84 (C<sub>ar</sub>-H); 122,85 (C<sub>ar</sub>-H); 122,34 (C<sub>ar</sub>-H); 122,28 (C<sub>ar</sub>-H); 20,59 (CH<sub>2</sub>-H)

ESI-MS: m/z = 891,8 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

**1,2,4-Tris(4-carbazol-9-ylphenyl)benzen (40)**

Umsetzung von 267 mg (1 mmol) **13** entsprechend der *Allg. Vorschr. 4*, FC des Rückstandes mit Methylenchlorid und anschließende Umfällung aus wenig Toluol mit Methanol ergibt **40** als weißes Pulver.

Ausbeute: 217 mg (81 % d. Th.)

Schmp (DSC): 214 °C

Elementaranalyse: C<sub>60</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub> (M = 801,97 g/mol)

ber.: C: 89,86 % H: 4,90 % N: 5,24 %

gef.: C: 88,25 % H: 5,44 % N: 4,84 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 242 (5,21); 262 (5,09); 287 (5,00); 294 (5,04); 329 (4,65); 342 (4,55)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\phi$ ) = 401 (0,95)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,21 (t, 6H); 8,14-8,08 (m, 3H); 8,00-7,97 (m, 1H); 7,85-7,81 (m, 3H); 7,69-7,60 (m, 8H); 7,53-7,27 (m, 18H)

#### Hexakis(4-diphenylaminophenyl)benzen (41a)

Umsetzung von 256 mg (0,5 mmol) **17a** entsprechend der *Allg. Vorschr. 4*, SC mit einer Mischung aus Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umkristallisation aus DMF ergibt **41a** als farblose Plättchen.

Ausbeute: 213 mg (83 % d. Th.)

Schmp (DSC): 320 °C

Elementaranalyse: C<sub>114</sub>H<sub>84</sub>N<sub>6</sub> (M = 1537,93 g/mol)

ber.: C: 89,03 % H: 5,51 % N: 5,46 %

gef.: C: 88,85 % H: 5,75 % N: 5,27 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 311 (5,17)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{em}$  [nm] ( $\phi$ ) = 403 (0,48)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,80; 1,01

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,18 (t, 24H); 6,97-6,92 (m, 36H); 6,81 (d, 12H); 6,75 (d, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 147,93; 145,15; 140,21; 135,97; 132,65; 129,19; 123,71; 123,04; 122,32

ESI-MS: m/z = 1537,8 (42 %, [M]<sup>+</sup>); 768,9 (100 %, [M]<sup>2+</sup>)

#### Hexakis(4-di-p-tolylaminophenyl)benzen (41b)

Umsetzung von 284 mg (0,5 mmol) **17b** entsprechend der *Allg. Vorschr. 4*, SC mit einer Mischung aus Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umkristallisation aus DMF ergibt **41b** als farblose Plättchen.

Ausbeute: 242 mg (85 % d. Th.)

Schmp (DSC): 317 °C

Elementaranalyse: C<sub>126</sub>H<sub>108</sub>N<sub>6</sub> (M = 1706,25 g/mol)

ber.: C: 88,69 % H: 6,38 % N: 4,93 %

gef.: C: 88,41 % H: 6,67 % N: 4,80 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 304 (5,25)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 418 (0,46)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,80; 0,94

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6,98 (d, 24H); 6,83 (d, 24H); 6,71 (d, 12H); 6,65 (d, 12H); 2,24 (s, 36H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 145,56; 145,44; 140,23; 135,30; 132,48; 131,85; 129,76; 123,83; 122,12; 20,49

ESI-MS:  $m/z$  = 1706,1 (30 %, [M]<sup>+</sup>); 853,1 (100 %, [M]<sup>2+</sup>)

### Hexakis(4-carbazol-9-ylphenyl)benzen (42)

Umsetzung von 254 mg (0,5 mmol) **18** entsprechend der *Allg. Vorschr. 4* und anschließende Umkristallisation des Rückstandes aus Chlorbenzol ergibt **42** als weißes Pulver.

Ausbeute: 229 mg (90 % d. Th.)

Schmp (DSC): >360 °C

Elementaranalyse: C<sub>114</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub> (M = 1525,83 g/mol)

ber.: C: 89,74 % H: 4,76 % N: 5,51 %

gef.: C: 84,66 % H: 5,13 % N: 4,77 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 241 (5,51); 259 (5,28); 290 (5,21); 294 (5,27); 329 (4,66); 342 (4,59)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 349; 365 (0,4)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,13 (d, 12H); 7,47 (d, 12H); 7,40 (d, 12H); 7,22 (m, 24H); 7,10 (t, 12H)

### 1,8-Diiodnaphthalen (43)

Darstellung nach <sup>135</sup> durch Diazotierung von 1,8-Diaminonaphthalen in 60%iger Schwefelsäure bei -20 °C und Umsetzung der erzeugten Diazoniumsalzlösung mit Kaliumiodid.

Ausbeute: 59 % d. Th.

Schmp.: 109 °C (108,5 °C<sup>135</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 8,39 (d, 2H); 7,80 (d, 2H); 7,03 (t, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 144,08; 135,85; 132,25; 131,02; 126,93; 96,05

**1,8-Bis(4-diphenylaminophenylethynyl)naphthalen (44a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **44a** aus 282 mg (0,74 mmol) 1,8-Diiodnaphthalen (**43**) durch Umsetzung mit 420 mg (1,56 mmol) **12a** nach Waschen des Rückstand mit n-Hexan, SC mit einer Mischung aus Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als orange Kristalle erhalten.

Ausbeute: 392 mg (80 % d. Th.)

Schmp.: 190-192 °C

Elementaranalyse: C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> (M = 662,82 g/mol)

ber.: C: 90,60 % H: 5,17 % N: 4,23 %

gef.: C: 90,69 % H: 5,68 % N: 4,21 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 311 (4,66); 379 (4,60)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 477 (0,40)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,84 (d, 2H); 7,80 (d, 2H); 7,44 (t, 2H); 7,22 (t, 8H); 7,09-7,01 (m, 12H); 6,90 (d, 4H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 147,64; 147,33; 134,63; 134,23; 132,69; 131,56; 129,45; 129,30; 125,59; 124,93; 123,45; 122,11; 121,30; 117,05; 97,11; 89,16

EI-MS: m/z = 662 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 508 (5 %, [M-2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>); 493 (5 %); 417 (5 %, [M-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>); 331 (20 %, [M]<sup>2+</sup>)

**1,8-Bis(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)naphthalen (44b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **44b** aus 282 mg (0,74 mmol) 1,8-Diiodnaphthalen (**43**) durch Umsetzung mit 464 mg (1,56 mmol) **12b**, SC des Rückstandes mit einer Mischung aus Cyclohexan / Toluol 10:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 372 mg (70 % d. Th.)

Schmp.: 123-125 °C

Elementaranalyse: C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub> (M = 718,92 g/mol)

ber.: C: 90,21 % H: 5,89 % N: 3,90 %

gef.: C: 89,61 % H: 6,69 % N: 3,73 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 306 (4,53); 391 (4,40)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 497 (0,36)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,83 (dd, 4H); 7,47 (t, 2H); 7,23 (d, 4H); 7,07 (d, 8H); 6,96 (d, 8H); 6,81 (d, 4H); 2,31 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,22; 144,75; 134,56; 134,39; 133,50; 132,53; 131,48; 130,12; 129,26; 125,71; 125,34; 121,39; 120,64; 115,73; 97,49; 88,78; 20,67

EI-MS: m/z = 718 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 521 (5 %, [M-2CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 359 (20 %, [M]<sup>2+</sup>)

#### 4,8-Dibrom-1,5-diiodnaphthalen (45)

Darstellung nach <sup>136</sup> und <sup>137</sup> aus 1,5-Diaminonaphthalen über 1,5-Bis-(p-toluensulfonamido)-naphthalen und 4,8-Dibrom-1,5-bis(p-toluensulfonamido)naphthalen.

Ausbeute: 20 % d. Th.

Schmp.: 148 °C (148 °C<sup>136</sup>)

#### [7-(4-Di-p-tolylaminophenyl)-3,4-bis-(4-di-p-tolylaminophenylethynyl)benzo[k]fluoranthren-9-yl]-di-p-tolylamin (47)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **47** aus 200 mg (0,37 mmol) 1,5-Dibrom-4,8-diiodonaphthalen (**45**) durch Umsetzung mit 500 mg (1,68 mmol) **12**, SC des Rückstandes mit einer Mischung aus Cyclohexan / Toluol 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus wenig DMF mit Methanol als orangerotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 174 mg (36 % d. Th.)

Schmp.: 174-175 °C

Elementaranalyse: C<sub>98</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub> (M = 1309,68 g/mol)

ber.: C: 89,87 % H: 5,85 % N: 4,28 %

gef.: C: 89,18 % H: 6,04 % N: 4,10 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 303 (4,95); 333 (4,81); 414 (4,63); 477 (4,50)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 570 (0,04)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: nicht reversibel

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,11 (s, 1H); 7,88 (d, 1H, J=7,2Hz); 7,82 (d, 1H, J=7,6Hz); 7,69 (d, 1H, J=8,8Hz); 7,58 (d, 1H, J=7,6Hz); 7,17-6,85 (m, 43H); 6,71 (d, 4H, <sup>3</sup>J=8,8Hz, <sup>4</sup>J=2,0Hz); 2,26+2,23+2,22 (s, 24H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,62; 148,59; 148,26; 146,82; 145,83; 145,29; 145,05; 145,03; 137,96; 137,51; 136,03; 135,92; 135,86; 135,10; 134,98; 134,94; 133,90; 133,88; 133,54; 133,11; 133,04; 131,35; 130,93; 130,49; 130,38; 130,27; 129,75; 129,43; 129,31; 129,29; 128,62; 125,92; 125,88; 125,73; 125,44; 125,04; 123,29; 122,78; 122,53; 120,94; 120,91; 120,48; 120,27; 120,08; 119,02; 117,36; 115,92; 115,84; 97,81; 97,66; 89,19; 89,07; 21,19; 21,11

EI-MS:  $m/z$  = 1309,4 (100 %,  $[\text{M}]^+$ ); 655,2 (80 %,  $[\text{M}]^{2+}$ )

*Allg. Vorschr. 5: Synthese der Rhodole (Chloro[1,8-Bis(4-diarylamino-phenylethynyl)naphthalen)]-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)-Komplex **50a** und Chloro[1,8-Bis(4-di-p-tolylamino-phenylethynyl)naphthalen)]-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)-Komplex **50b**)*

Zu einer Lösung von 0,2 mmol des entsprechenden 1,8-Bis(4-diarylamino-phenylethynyl)naphthalens (133 mg **44a**, 144 mg **44b**) in 80 ml desoxygeniertem Benzol werden unter Argon 0,2 mmol (186 mg) Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid gegeben. Die Lösung/Suspension wird bei 80 °C 4 Stunden gerührt. Während dieser Zeit verändert die Reaktionslösung ihre Farbe nach rotbraun. Die so erhaltenen Lösungen/Suspensionen der Rhodium(I)-Komplexe **50a** und **50b** in Toluol werden nicht aufgearbeitet, sondern wie in den entsprechenden Vorschriften beschrieben umgesetzt.

*Allg. Vorschr. 6: Synthese der 7,9-Bis(4-diarylamino-phenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one **53a,b***

Zu einer Lösung von 1,7 mmol des entsprechenden 1,8-Bis(4-diarylamino-phenylethynyl)naphthalens (1,13 g **44a**, 1,22 mg **44b**) in 200 ml frisch destilliertem absolutiertem 1,4-Dioxan werden unter Argon 1,87 mmol (640 mg) Dicobaltoctacarbonyl gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung ihre Farbe nach braun verändert. Nach dieser Zeit wird mit 400 ml n-Hexan versetzt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit 100 ml n-Hexan gewaschen. Der braune Feststoff wird in 200 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert und 30 min unter gelindem Sieden gerührt, wobei er fast vollständig unter dunkelgrüner Färbung in Lösung geht. Nach schnellem Filtrieren über eine Glasfilternutsche wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die analysenreinen dunkelgrünen, metallisch glänzenden 7,9-Bis(4-diarylamino-phenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-one **53a** und **53b** abgesaugt, mit Methanol gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet.

**7,9-Bis(4-diphenylaminophenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-on (53a)**Darstellung nach *Allg. Vorschr. 6*

Ausbeute: 975 mg (83 % d. Th.)

Schmp.: 324-328 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C<sub>51</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O (M = 690,83 g/mol)

ber.: C: 88,67 % H: 4,96 % N: 4,06 %

gef.: C: 88,67 % H: 5,13 % N: 3,83 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 240 (4,61); 309 (4,77); 438 (4,20); 656 (3,40)Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,74IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1690s<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,05 (d, 2H); 7,86 (d, 2H); 7,71 (d, 4H); 7,59 (t, 2H); 7,32 (t, 8H); 7,20-7,15 (m, 12H); 7,10 (t, 4H)<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 202,76; 152,82; 148,06; 147,55; 144,57; 132,36; 131,92; 130,07; 129,51; 128,51; 127,42; 125,18; 123,63; 122,53; 121,34; 120,74 (ein Signal fehlt wegen zu geringer Konzentration)ESI-MS: m/z = 690,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>)**7,9-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-on (53b)**Darstellung nach *Allg. Vorschr. 6*

Ausbeute: 975 mg (85 % d. Th.)

Schmp.: 325-327 °C (Zersetzung)

Elementaranalyse: C<sub>55</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O (M = 746,93 g/mol)

ber.: C: 88,44 % H: 5,67 % N: 3,75 %

gef.: C: 87,92 % H: 5,88 % N: 3,49 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 242 (4,61); 311 (4,76); 441 (4,18) 673 (3,37)Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,81IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1690s<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,04 (d, 2H); 7,85 (d, 2H); 7,67 (d, 4H); 7,58 (t, 2H); 7,15-7,06 (m, 20H); 2,34 (s, 12H)ESI-MS: m/z = 746,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>)**[7-(4-Diphenylaminophenyl)benzo[k]fluoranthren-9-yl]diphenylamin (54)**Umsetzung von 51 mg (77 μmol) **44a** entsprechend der *Allg. Vorschr. 4*, SC des Rückstandes

mit Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus wenig DMF mit Methanol ergibt analysenreines **54** als schwachgelbes Pulver.

Ausbeute: 36 mg (71 % d. Th.)

Schmp.: 244-245 °C

Elementaranalyse: C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub> (M = 662,82 g/mol)

ber.: C: 90,60 % H: 5,17 % N: 4,23 %

gef.: C: 90,21 % H: 5,32 % N: 4,19 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 242 (4,71); 304 (4,73); 342 (4,47); 361 (4,38); 387 (4,30); 442 (3,88)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 509 (0,16)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,91; 1,12

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,23 (s, 1H); 7,99 (d, 1H, J=7Hz); 7,79 (dd, 2H, J=9Hz, 8Hz); 7,73 (d, 1H, J=8,5Hz); 7,64 (dd, 1H, J=7,0Hz, 7,0Hz); 7,40 (dd, 1H, J=7,5Hz, 7,5Hz); 7,32-7,07 (m, 26H); 6,94 (d, 1H, J=7,0Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 146,83 (C<sub>ar</sub>); 147,47 (C<sub>ar</sub>); 147,21 (C<sub>ar</sub>); 145,71 (C<sub>ar</sub>); 137,24 (C<sub>ar</sub>); 136,82 (C<sub>ar</sub>); 135,91 (C<sub>ar</sub>); 135,59 (C<sub>ar</sub>); 135,32 (C<sub>ar</sub>); 134,29 (C<sub>ar</sub>); 134,12 (C<sub>ar</sub>); 132,44 (C<sub>ar</sub>); 130,67 (C<sub>ar</sub>-H); 130,37 (C<sub>ar</sub>); 129,28 (C<sub>ar</sub>); 129,29 (C<sub>ar</sub>-H); 129,16 (C<sub>ar</sub>-H); 127,96 (C<sub>ar</sub>-H); 125,86 (C<sub>ar</sub>-H); 125,80 (C<sub>ar</sub>-H); 124,76 (C<sub>ar</sub>-H); 124,33 (C<sub>ar</sub>-H); 124,27 (C<sub>ar</sub>-H); 123,17 (C<sub>ar</sub>-H); 123,05 (C<sub>ar</sub>-H); 122,81 (C<sub>ar</sub>-H); 122,06 (C<sub>ar</sub>-H); 119,36 (C<sub>ar</sub>-H); 118,55 (C<sub>ar</sub>-H); 118,51 (C<sub>ar</sub>-H)

ESI-MS: m/z = 662,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

#### 4,4'-Dicyanotolan (**55**)

1 g (4,4 mmol) 4-Iodobenzonitril (**61**) werden nach der *Allg. Vorschr. 1* mit 700 µl Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Das nach FC des eingengten Filtrats mit einer Mischung aus Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) erhaltene 4-Trimethylsilylethynyl-benzonitril (Aubeute: 875 mg, 99 % d.Th., Schmp. 105°C [106-107 °C<sup>138</sup>]) wird nach der *Allg. Vorschr. 2* zu 4-Cyanophenylacetylen (Aubeute 470 mg, 84 % d.Th., Schmp. 155°C [156-157 °C<sup>138</sup>]) verseift. Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird **55** aus 470 mg (3,70 mmol) 4-Cyanophenylacetylen durch Umsetzung mit 847 mg (3,70 mmol) **61** nach SC des Rückstandes mit einer Mischung Cyclohexan / Toluol 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Eisessig als farblose Nadeln erhalten.

Ausbeute: 806 mg (90 % d. Th.)



Schmp.: 254-255 °C (249-252 °C<sup>139</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,65 (d, 4H); 7,60 (d, 4H)

*Allg. Vorschr. 7, Variante I: Synthese in 7,8- und 9,10-Position substituierter Fluoranthene (56a-59d)*

0,2 mmol des entsprechenden 7,9-Bis(4-diarylaminophenyl)cyclopenta[a]acenaphthylen-8-ons (138 mg **53a**, 149 mg **53b**) und 0,2 mmol des entsprechenden Alkins (103 mg **17a**, 114 mg **17b**, 29 mg (31 µl) Acetylendicarbonsäuredimethylester, 23 mg Acetylendicarbonsäure, 46 mg 4,4'-Dicyanotolan (**55**) werden in einem Schlenkgefäß in 1 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert und die Suspension 15 min mit Argon gespült. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und ~1 Woche (DC-Kontrolle!) bei 200 °C gerührt. Nach dieser Zeit wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 ml Methanol versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 20 ml Methanol gewaschen. Die Aufarbeitung erfolgte produktspezifisch und ist den entsprechenden Abschnitten beschrieben.

*Allg. Vorschr. 7, Variante II: Synthese in 7,8- und 9,10-Position substituierter Fluoranthene (56a-59d)*

Zu einer frisch hergestellten Lösung der Rhodiumkomplexe **50a,b** nach *Allg. Vorschr. 5* in abs. Toluol werden unter Argon 0,2 mmol des entsprechenden Acetylens in einer Portion bei 80 °C gegeben. Es wird 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, wobei die Lösung ihr Farbe von rotbraun nach braun verändert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Toluol im Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand produktspezifisch - wie in den entsprechenden Abschnitten beschrieben - aufgearbeitet.

**7,10-Bis(4-diphenylaminophenyl)fluoranthen-8,9-dicarbonsäuredimethylester (56a)**

Entgegen der *Allg. Vorschr. 7, Variante I* werden 950 mg (1 ml) Acetylendicarbonsäuredimethylester und 138 mg **53a** bei 150 °C ohne weitere Lösungsmittel 30 min erhitzt und das Acetylen im Vakuum entfernt. Die Umkristallisation des Rückstand aus DMF ergibt **56a** als orangegelbes mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: (Variante I): 146 mg (91 % d. Th.)

Schmp.: 283-284 °C

Elementaranalyse: C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 804,93 g/mol)

ber.: C: 83,56 % H: 5,01 % N: 3,48 %

gef.: C: 83,58 % H: 5,44 % N: 3,25 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 296 (4,71); 328 (4,56)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,08

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,82 (d, 2H); 7,44 (t, 2H); 7,35-7,18 (m, 24H); 7,06 (t, 4H); 6,99 (d, 2H); 3,63 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 168,48; 147,76; 139,39; 135,79; 135,28; 133,46; 132,00; 131,78; 130,11; 129,75; 129,60; 129,42; 127,84; 127,71; 124,61; 124,51; 123,47; 123,20; 52,11

EI-MS: m/z = 804 (100 %, [M]<sup>+</sup>), 402 (20 %, [M]<sup>2+</sup>), 168 (5 %), 119 (5 %)

### **7,10-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)fluoranthen-8,9-dicarbon säuredimethylester (56b)**

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante II* aus 29 mg (31 μl) Acetylendicarbon säuredimethylester und der Rh(I)-Komplexlösung **50b** und SC des eingengteten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:3 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF ergibt **56b** als orangegelbes mikrokristallines Pulver.

Ausbeute (Variante II): 143 mg (83 % d. Th.)

Schmp.: 307 °C

Elementaranalyse: C<sub>60</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = 861,03 g/mol)

ber.: C: 83,69 % H: 5,62 % N: 3,25 %

gef.: C: 81,60 % H: 5,46 % N: 2,93 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 297 (4,81); 328 (4,59)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,97

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,86 (d, 2H); 7,48 (t, 2H); 7,29 (d, 4H); 7,16-7,09 (m, 20H); 7,05 (d, 2H); 3,61 (s, 6H); 2,34 (s, 12H)

ESI-MS: m/z = 860 (100 %, [M-1]<sup>+</sup>), 430 (25 %, [M-1]<sup>2+</sup>)

### **7,10-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)fluoranthen-8,9-dicarbon säureanhydrid (57)**

Entgegen der *Allg. Vorschr. 7, Variante I* werden 150 mg (1,32 mmol) Acetylendicarbon säure und 149 mg (0,067 mmol) **53b** in ~5 ml 1,2-Dichlorbenzol 30 min auf 170 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird mit 20 ml

Hexan versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit ~10 ml Aceton gewaschen. FC des orangefarbenen Rückstandes mit Methylenchlorid über Kieselgel und Einengen des Filtrats ergibt **57** als helloranges Pulver.

Ausbeute (Variante I): 50 mg (92 % d. Th.)

Schmp.: 324-325 °C

Elementaranalyse: C<sub>58</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = 814,97 g/mol)

ber.: C: 85,48 % H: 5,19 % N: 3,44 %

gef.: C: 84,59 % H: 5,60 % N: 3,24 %

UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 298 (4,80); 337 (4,39); 380 (4,45); 399 (4,40)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,97

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,98 (d, 2H); 7,57 (t, 2H); 7,38-7,30 (m, 6H); 7,20-7,17 (m, 22H); 2,35 (s, 12H)

ESI-MS: m/z = 814,7 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

### **7,10-Bis(4-diphenylaminophenyl)-8,9-bis(4-cyanophenyl)fluoranthen (58a)**

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante II* aus 46 mg 4,4'-Dicyanotolan (**55**) und der Rh(I)-Komplexlösung **50a** ergibt nach SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus DMF mit Methanol **58a** als schwachgelbes Pulver.

Ausbeute (Variante II): 96 mg (54 % d. Th.)

Schmp.: 353-355 °C

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub> (M = 891,07 g/mol)

ber.: C: 88,96 % H: 4,75 % N: 6,29 %

gef.: C: 87,84 % H: 5,20 % N: 6,42 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 299 (4,93); 328 (4,60)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 537 (0,05)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,09

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,85 (d, 2H); 7,48 (t, 2H); 7,33-7,28 (m, 12H); 7,15-7,01 (m, 26H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 147,75; 147,27; 145,05; 138,78; 137,52; 136,75; 136,00; 133,34; 132,85; 132,25; 131,01; 130,90; 129,91; 129,42; 127,93; 127,24; 124,33; 123,89; 123,84; 123,10; 118,87; 109,88

ESI-MS: m/z = 890,8 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

**7,10-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-8,9-bis(4-cyanophenyl)fluoranthen (58b)**

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante I* aus 46 mg 4,4'-Dicyanotolan (**55**) und 149 mg **53b** bzw. nach *Allg. Vorschr. 7, Variante II* aus der Rh(I)-Komplexlösung **50b** und SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus DMF mit Methanol ergibt **58b** als schwachgelbes Pulver.

Ausbeute (Variante I): 150 mg (79 % d. Th.) (Variante II): 102 mg (54 % d. Th.)

Schmp.: 319-321 °C

Elementaranalyse: C<sub>70</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub> (M = 947,17 g/mol)

ber.: C: 88,76 % H: 5,32 % N: 5,92 %

gef.: C: 88,06 % H: 5,44 % N: 5,41 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 300 (4,91); 330 (4,57)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 547 (0,02)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,93

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,84 (d, 2H); 7,47 (t, 2H); 7,31 (d, 4H); 7,13-7,03 (m, 18H); 6,97-6,93 (m, 12H); 2,32 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 147,64; 145,27; 145,10; 138,78; 137,55; 136,79; 136,06; 133,31; 132,89; 132,23; 131,79; 130,84; 130,79; 130,00; 129,70; 127,89; 127,14; 124,57; 123,82; 122,59; 118,88; 109,79; 20,61

ESI-MS: m/z = 947,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

**7,8,9,10-Tetrakis(4-diphenylaminophenyl)fluoranthen (59a)**

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante I* aus 103 mg **16a** und 138 mg **53a** bzw. nach *Allg. Vorschr. 7, Variante II* aus der Rh(I)-Komplexlösung **50a** und SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus DMF mit Methanol ergibt **59a** als hellgelbes Pulver.

Ausbeute (Variante I): 195 mg (83 % d. Th.), (Variante II): 165 mg (70 % d. Th.)

Schmp.: 297 °C

Elementaranalyse: C<sub>88</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub> (M = 1175,46 g/mol)

ber.: C: 89,92 % H: 5,32 % N: 4,77 %

gef.: C: 89,37 % H: 5,75 % N: 4,84 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 307 (5,04); 388 (4,09)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 529 (0,07)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,84; 1,06

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,89 (d, 2H); 7,45 (t, 2H); 7,28 (t, 8H); 7,24-6,9 (m, 42H); 6,85 (d, 4H); 6,77 (d, 4H)

ESI-MS: m/z = 1175,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 587,8 (30 %, [M]<sup>2+</sup>)

### **8,9-Bis(4-diphenylaminophenyl)-7,10-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)fluoranthen (59b)**

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante I* aus 103 mg **17a** und 149 mg **53b** und SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus DMF mit Methanol ergibt **59b** als hellgelbes Pulver.

Ausbeute (Variante I): 187 mg (76 % d. Th.)

Schmp.: 205-206 °C

Elementaranalyse: C<sub>92</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub> (M = 1231,57 g/mol)

ber.: C: 89,72 % H: 5,73 % N: 4,55 %

gef.: C: 89,41 % H: 6,21 % N: 4,61 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 306 (5,04); 397 (4,02)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 538 (0,08)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,89; 1,05

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,78 (d, 2H); 7,42 (t, 2H); 7,23-6,94 (m, 38H); 6,84 (d, 4H); 6,76 (d, 4H); 2,31 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,03; 147,20; 145,59; 145,25; 141,02; 137,19; 136,77; 136,53; 135,50; 133,50; 133,35; 132,65; 132,52; 131,15; 129,99; 129,87; 129,26; 127,76; 126,54; 124,43; 123,79; 123,32; 123,02; 122,82; 122,40; 20,61

ESI-MS: m/z = 1231,7 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 615,9 (30 %, [M]<sup>2+</sup>)

### **8,9-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-7,10-bis(4-diphenylaminophenyl)fluoranthen (59c)**

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante I* aus 114 mg **17b** und 138 mg **53a** und SC des eingengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus DMF mit Methanol ergibt **59c** als hellgelbes Pulver.

Ausbeute (Variante I): 172 mg (70 % d. Th.)

Schmp.: 132-133 °C

Elementaranalyse: C<sub>92</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub> (M = 1231,57 g/mol)

ber.: C: 89,72 % H: 5,73 % N: 4,55 %

gef.: C: 89,06 % H: 5,70 % N: 4,49 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 308 (4,99); 388 (4,16)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 541 (0,08)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,87; 0,99; 1,15

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,79 (d, 2H); 7,44 (t, 2H); 7,29 (t, 8H); 7,23-7,01 (m, 30H), 6,86 (d, 8H); 6,80 (d, 4H); 6,70 (d, 4H); 2,27 (s, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 148,05; 146,78; 145,80; 145,70; 141,20; 137,19; 136,81; 136,45; 134,63; 134,55; 133,39; 132,50; 132,05; 131,34; 129,92 (?); 129,86; 129,38; 127,75; 126,55; 124,24; 124,01; 123,98(?); 123,26; 122,80; 122,08; 20,53

### 7,8,9,10-Tetrakis(4-di-p-tolylaminophenyl)fluoranthen (59d)

Darstellung nach *Allg. Vorschr. 7, Variante I* aus 114 mg **17b** und 149 mg **53b** bzw. nach *Allg. Vorschr. 7, Variante II* aus der Rh(I)-Komplexlösung **50b** und SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 2:1 (v/v) und anschließende Umfällung aus DMF mit Methanol ergibt **59d** als hellgelbes Pulver.

Ausbeute (Variante I): (79 % d. Th.) (Variante II): 170 mg (54 % d. Th.)

Schmp.: 265-266 °C

Elementaranalyse: C<sub>96</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub> (M = 1287,67 g/mol)

ber.: C: 89,54 % H: 6,11 % N: 4,35 %

gef.: C: 88,62 % H: 6,26 % N: 4,99 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 307 (5,01); 390 (4,05)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{em}}$  [nm] ( $\phi$ ) = 544 (0,04)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,82; 0,96

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,78 (d, 2H); 7,44 (t, 2H); 7,16+7,10 (d+d; 12H); 7,06-7,00 (m, 22H); 6,85 (d, 8H); 6,79 (d, 4H); 6,69 (d, 4H); 2,31 (s, 12H); 2,27 (s, 12H)

ESI-MS: m/z = 1287,7 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 643,9 (30 %, [M]<sup>2+</sup>)

### *Allg. Vorschr. 8: Synthese der 7,9-Bis(4-diarylamino-phenyl)acenaphtho[1,2-c]thiophene 60a,b*

Zu einer frisch hergestellten Lösung der Rhodiumkomplexe **50a,b** nach *Allg. Vorschr. 5* in abs. Toluol werden unter Argon 0,2 mmol Schwefel in einer Portion bei 80 °C gegeben. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt, wobei die Lösung ihre Farbe von rotbraun nach braun verändert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Toluol im

Rotationsverdampfer entfernt, der verbleibende Rückstand mit ~10 ml Cyclohexan ausgekocht (Entfernen von Schwefel) und mittels SC unter Verwendung einer Mischung aus Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) aufgearbeitet. Nach Umfällung des Rückstandes aus wenig DMF mit Methanol werden analysenreines **60a** und **60b** als gelbe Pulver erhalten.

### **7,9-Bis(4-diphenylaminophenyl)acenaphtho[1,2-c]thiophen (60a)**

Ausbeute: 103 mg (74 % d. Th.)

Schmp.: 288-289 °C

Elementaranalyse: C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S (M = 694,88 g/mol)

ber.: C: 86,42 % H: 4,93 % N: 4,03 % S: 4,61 %

gef.: C: 86,40 % H: 5,14 % N: 4,03 % S: 4,66 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 293 (4,63); 391 (4,60)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 504 (0,08)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,82; 0,95; 1,59

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,92 (d, 2H); 7,75-7,70 (m, 6H); 7,50 (t, 2H); 7,33 (t, 8H); 7,20-7,16 (m, 12H); 7,10 (t, 4H)

ESI-MS: m/z = 694,5 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

### **7,9-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)acenaphtho[1,2-c]thiophen (60b)**

Ausbeute: 103 mg (79 % d. Th.)

Schmp.: 312-314 °C

Elementaranalyse: C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S (M = 750,99 g/mol)

ber.: C: 86,36 % H: 5,64 % N: 3,73 % S: 4,27 %

gef.: C: 85,59 % H: 5,76 % N: 3,61 % S: 4,27 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 292 (4,75); 397 (4,65)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 517 (0,06)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,74; 0,88; 1,52

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,90 (d, 2H); 7,72 (d, 2H); 7,66 (4H); 7,48 (d, 2H); 7,16-7,06 (m, 20H); 2,34 (s, 12H)

ESI-MS: m/z = 750,6 (100 %, [M]<sup>+</sup>)

#### 4-Iodbenzonitril (61)

Darstellung in Anlehnung an <sup>54</sup> durch Diazotierung von 4-Aminobenzonitril in wässriger Schwefelsäure (10 %ig) und Umsetzung der erzeugten Diazoniumsalzlösung mit Kaliumiodid.

Ausbeute: 88 % d. Th.

Schmp.: 125-126 °C (122-124 °C<sup>140</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,82 (d, 2H); 7,34 (d, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 138,41; 133,08; 118,14; 111,63; 100,26

#### 4-(4-Diphenylaminophenylethynyl)nitrobenzen (62a)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **62a** aus 125 mg (0,5 mmol) 4-Iodnitrobenzen durch Umsetzung mit 143 mg (0,53 mmol) **12a** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol als orangerotes Kristallpulver erhalten.

Ausbeute: 185 mg (95 % d. Th.)

Schmp.: 154 °C

Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M = 390,43 g/mol)

ber.: C: 79,98 % H: 4,65 % N: 7,17 %

gef.: C: 75,68 % H: 4,82 % N: 6,08 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 306 (4,39); 413 (4,27)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,09

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,19 (d, 2H); 7,64 (d, 2H); 7,40 (d, 2H); 7,32 (t, 4H); 7,15-7,09 (m, 6H); 6,99 (d, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 149,06; 147,00; 146,80; 132,93; 132,04; 130,82; 129,61; 125,56; 124,20; 123,71; 121,45; 114,26; 95,53; 87,10

EI-MS: m/z = 390 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 360 (5 %, [M-NO]<sup>+</sup>); 344 (20 %, [M-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 262 (5 %); 239 (5 %); 216 (5 %); 183 (5 %)

#### 4-(4-Di-p-tolylaminophenylethynyl)nitrobenzen (62b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **62b** aus 125 mg (0,5 mmol) 4-Iodnitrobenzen durch Umsetzung mit 158 mg (0,53 mmol) **12b** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril als orangerote Nadeln erhalten.



Ausbeute: 147 mg (74 % d. Th.)

Schmp.: 153 °C

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M = 418,49 g/mol)

ber.: C: 80,36 % H: 5,30 % N: 6,69 %

gef.: C: 80,68 % H: 5,63 % N: 6,43 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 304 (4,45); 425 (4,35)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,97

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 8,18 (d, 2H); 7,63 (d, 2H); 7,36 (d, 2H); 7,13 (d, 4H); 7,02 (d, 4H); 6,91 (d, 2H); 2,33 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 149,42; 146,68; 144,33; 134,20; 132,82; 131,93; 130,93; 130,20; 125,77; 123,68; 120,05; 113,08; 95,87; 86,91; 20,68

EI-MS: m/z = 418 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 388 (5 %, [M-NO]<sup>+</sup>); 372 (20 %, [M-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>); 355 (5 %)

#### 4-(4-Diphenylaminophenylethynyl)benzotrifluorid (63a)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **63a** aus 115 mg (0,5 mmol) 4-Iodobenzotrifluorid (**61**) durch Umsetzung mit 143 mg (0,53 mmol) **12a** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Nadeln erhalten.

Ausbeute: 132 mg (71 % d. Th.)

Schmp.: 162-163 °C

Elementaranalyse: C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (M = 370,45 g/mol)

ber.: C: 87,54 % H: 4,90 % N: 7,56 %

gef.: C: 88,03 % H: 5,18 % N: 7,42 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 284 (4,36); 381 (4,53)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 482 (0,65)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,08

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,63 (d, 2H); 7,58 (d, 2H); 7,38 (d, 2H); 7,31 (t, 4H); 7,14-7,08 (m, 6H); 6,98 (d, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 149,15; 147,31; 133,10; 132,45; 132,12; 129,86; 128,92; 125,75; 124,38; 121,84; 118,93; 114,75; 111,39; 94,63; 87,47

EI-MS: m/z = 370 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 292 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); 267 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CN]<sup>+</sup>); 185 (5 %, [M]<sup>2+</sup>)

**4-(4-Di-p-tolylaminophenylethynyl)benzotrifluorid (63b)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **63b** aus 115 mg (0,5 mmol) 4-Iodbenzotrifluorid (**61**) durch Umsetzung mit 158 mg (0,53 mmol) **12b** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Nadeln erhalten.

Ausbeute: 161 mg (81 % d. Th.)

Schmp.: 163-164 °C

Elementaranalyse: C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (M = 398,50 g/mol)

ber.: C: 87,41 % H: 5,56 % N: 7,03 %

gef.: C: 87,21 % H: 5,65 % N: 6,97 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 291 (4,37); 386 (4,54)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 505 (0,48)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,96

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,62 (d, 2H); 7,57 (d, 2H); 7,34 (d, 2H); 7,12 (d, 4H); 7,01 (d, 4H); 6,90 (d, 2H); 2,33 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 149,55; 144,68; 134,38; 133,01; 132,43; 132,06; 130,48; 129,05; 125,99; 120,46; 118,96; 113,60; 111,25; 94,96; 87,25; 20,95

EI-MS: m/z = 398 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 382 (5 %, [M-CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>); 292 (5 %); 199 (5 %, [M]<sup>2+</sup>)

**4-[4-(4-Diphenylaminophenylethynyl)phenylethynyl]nitrobenzen (64a)**

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **64a** aus 125 mg (0,5 mmol) 4-Iodnitrobenzen durch Umsetzung mit 196 mg (0,53 mmol) **16a** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus n-Butanol als schwachgelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 201 mg (82 % d. Th.)

Schmp.: 206-207 °C

Elementaranalyse: C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M = 490,55 g/mol)

ber.: C: 83,25 % H: 4,52 % N: 5,71 %

gef.: C: 83,30 % H: 4,75 % N: 5,60 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 300 (4,47); 346 (4,58); 389 (4,60)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,05

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,21 (d, 2H); 7,69 (d, 2H); 7,54 (ps, 4H); 7,39 (d, 2H); 7,31 (t, 4H); 7,14-7,08 (m, 6H); 6,99 (d, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 148,51; 147,23; 147,18; 132,67; 132,42; 131,92; 131,54; 130,08; 129,56; 125,35; 124,76; 123,95; 123,75; 121,88; 121,55; 115,31; 94,27; 92,49; 89,24; 88,14

EI-MS:  $m/z$  = 490 (100 %,  $[\text{M}]^+$ ); 460 (5 %,  $[\text{M-NO}]^+$ ); 444 (8 %,  $[\text{M-NO}_2]^+$ ); 245 (5 %,  $[\text{M}]^{2+}$ ); 230 (4 %); 216 (3 %)

#### 4-[4-(4-Di-p-tolylaminophenylethynyl)phenylethynyl]nitrobenzen (64b)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **64b** aus 125 mg (0,5 mmol) 4-Iodnitrobenzen durch Umsetzung mit 211 mg (0,53 mmol) **16b** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umkristallisation aus DMF als orangefelbes Kristallpulver erhalten.

Ausbeute: 182 mg (70 % d. Th.)

Schmp.: 221-223 °C

Elementaranalyse:  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$  (M = 518,60 g/mol)

ber.: C: 83,37 % H: 5,05 % N: 5,40 %

gef.: C: 83,46 % H: 5,63 % N: 5,46 %

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 303 (4,50); 347 (4,60); 394 (4,57)

Cyclovoltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHP}$ ):  $E_{1/2}$  [V vs. SCE kalibriert gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ]: 0,93

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,22 (d, 2H); 7,69 (d, 2H); 7,55 (d, 2H); 7,50 (d, 2H); 7,33 (d, 2H); 7,12 (d, 4H); 7,01 (d, 4H); 6,91 (d, 2H); 2,32 (d, 6H)

EI-MS:  $m/z$  = 518 (100 %,  $[\text{M}]^+$ ); 472 (20 %,  $[\text{M-NO}_2]^+$ ); 259 (15 %,  $[\text{M}]^{2+}$ ); 244 (4 %); 236 (4 %); 230 (7 %)

#### 4-[4-(4-Diphenylaminophenylethynyl)phenylethynyl]benzotrill (65a)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **65a** aus 115 mg (0,5 mmol) 4-Iodbenzotrill (**61**) durch Umsetzung mit 196 mg (0,53 mmol) **16a** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus DMF mit Methanol als gelbes Kristallpulver erhalten.

Ausbeute: 233 mg (94 % d. Th.)

Schmp.: 199-201 °C

Elementaranalyse: C<sub>35</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (M = 470,56 g/mol)

ber.: C: 89,33 % H: 4,71 % N: 5,95 %

gef.: C: 88,71 % H: 5,00 % N: 5,80 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 307 (4,62); 327 (4,56); 384 (4,68)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 504 (0,40)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 1,05

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,65 (dd, 4H); 7,52 (dd, 4H); 7,41-7,27 (m, 6H); 7,14-6,97 (m, 8H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 148,74; 147,44; 132,91; 132,51; 132,40; 132,10; 131,77; 129,81; 128,26; 125,59; 124,83; 124,20; 122,15; 121,96; 118,79; 115,60; 112,07; 93,56; 92,61; 89,70; 88,40

EI-MS: m/z = 470 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 392 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); 367 (5 %, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CN]<sup>+</sup>); 235 (20 %, [M]<sup>2+</sup>); 167 (5 %); 77 (5 %, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>)

#### 4-[4-(4-Di-p-tolylaminophenylethynyl)phenylethynyl]benzonitril (**65b**)

Entsprechend der *Allg. Vorschr. 3* wird analysenreines **65b** aus 115 mg (0,5 mmol) 4-Iodbenzonitril (**61**) durch Umsetzung mit 211 mg (0,53 mmol) **16b** nach SC des eingeeengten Filtrats mit einer Mischung Cyclohexan / Methylenchlorid 1:1 (v/v) und anschließender Umfällung aus DMF mit Methanol als gelbes Kristallpulver erhalten.

Ausbeute: 234 mg (94 % d. Th.)

Schmp.: 199-201 °C

Elementaranalyse: C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (M = 498,62 g/mol)

ber.: C: 89,13 % H: 5,26 % N: 5,62 %

gef.: C: 89,57 % H: 5,57 % N: 5,45 %

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (lg ε) = 307 (4,63); 329 (4,56); 390 (4,65)

Fluoreszenz-Emission (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>em</sub> [nm] (φ) = 529 (0,22)

Cyclovoltammetrie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBAHP): E<sub>1/2</sub> [V vs. SCE kalibriert gegen Fc/Fc<sup>+</sup>]: 0,93

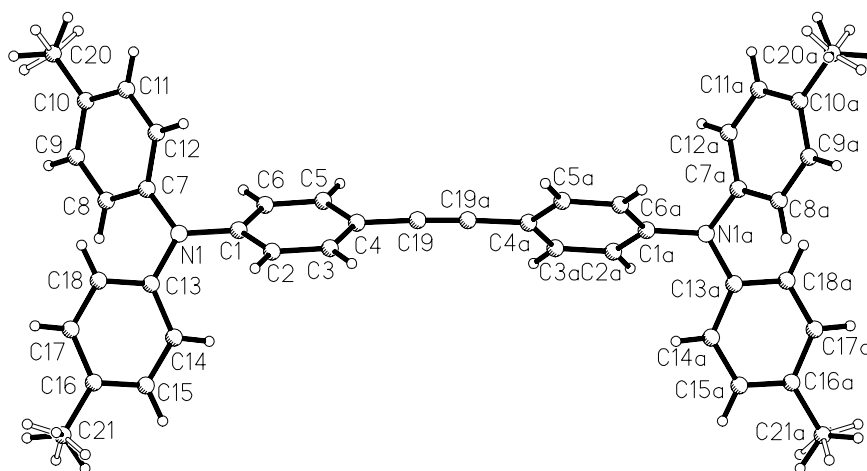
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 7,64 (dd, 4H); 7,51 (dd, 4H); 7,34 (d, 2H); 7,12 (d, 4H); 7,01 (d, 4H); 6,91 (d, 2H); 2,33 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 149,14; 144,82; 134,18; 132,79; 132,51; 132,40; 132,09; 131,70; 130,42; 128,27; 125,84; 124,96; 121,81; 120,76; 118,79; 114,43; 112,05; 93,60; 92,88; 89,64; 88,13; 20,93

EI-MS: m/z = 498 (100 %, [M]<sup>+</sup>); 482 (5 %, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>); 249 (20 %, [M]<sup>2+</sup>)

## 8 Anhang

### Kristalldaten von **17b**



Empirische Formel= $C_{42}H_{36}N_2$ ;  $M_r=568.73$ ; schwachgelbes Prisma, Kristallgröße= $0.15 \times 0.28 \times 0.51 \text{ mm}^3$ ; monoklin; Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15);  $a=16.2760(18) \text{ \AA}$ ,  $b=15.1056(18) \text{ \AA}$ ,  $c=13.6961(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90(0)^\circ$ ,  $\beta=100.459(11)^\circ$ ,  $\gamma=90(0)^\circ$ ; Zellbesetzung  $Z=4$ ;  $V=3311.4(7) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.141 \text{ g/cm}^3$ ;  $F(000)=1208$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu=0.066 \text{ mm}$ ; Indexbereich= $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-17 \leq l \leq 17$ ; total gemessene Reflexe= $10851$ , unabhängige Reflexe mit  $1.9 \leq 2\Theta \leq 27.0^\circ=3617$ , Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)=1781$ ; Strukturlösung: SHELXS-97, Verfeinerung: SHELXL-97, Verfeinerungsmethode: Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate ( $F^2$ ); verfeinerte Parameter= $201$ ;  $R(\text{int})=0.073$ ;  $R=0.0654$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR2$  für alle Daten= $0.1569$ , minimale/maximale Restelektronendichte= $-0.17/0.12 \text{ e/\AA}^3$

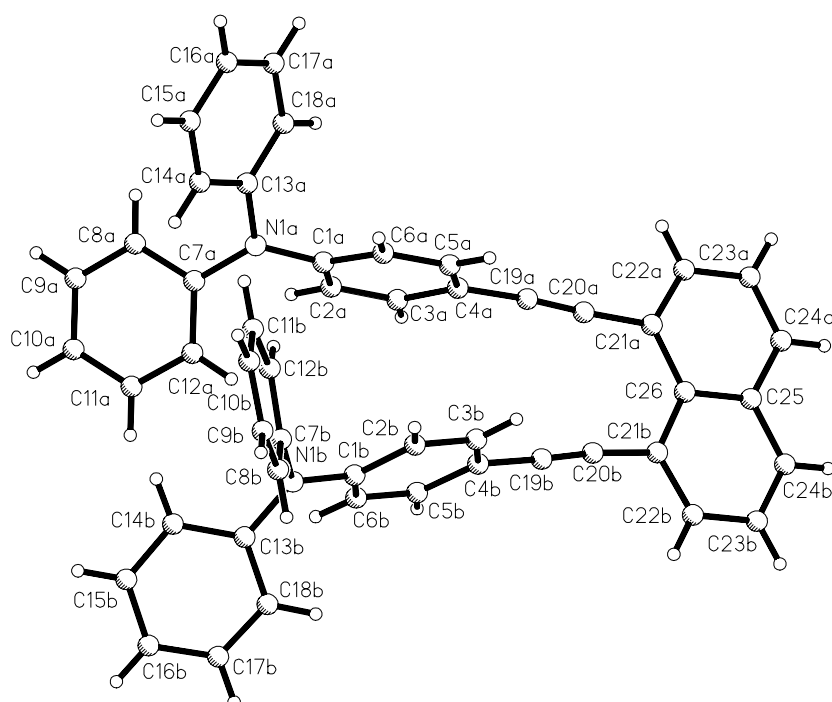
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  der Nichtwasserstoffatome (Standardfehler in Klammern) von **17b** ( $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum \sum U_{ij} a_i \cdot a_j a_i^* a_j^*$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
N1	0.31330(12)	0.00582(14)	0.08909(16)	0.0635(8)
C1	0.24202(14)	0.00033(16)	0.01289(18)	0.0537(8)
C2	0.16552(15)	0.03369(18)	0.02604(19)	0.0646(10)
C3	0.09709(15)	0.02844(17)	-0.04937(19)	0.0625(10)
C4	0.10183(15)	-0.01121(16)	-0.13920(19)	0.0582(9)
C5	0.17852(16)	-0.0451(2)	-0.15148(19)	0.0724(10)
C6	0.24716(15)	-0.03901(19)	-0.07648(19)	0.0700(10)
C7	0.37391(14)	-0.06356(16)	0.09687(17)	0.0549(9)
C8	0.45678(15)	-0.04547(17)	0.09637(19)	0.0625(10)
C9	0.51440(16)	-0.11349(19)	0.1021(2)	0.0700(11)
C10	0.49164(19)	-0.20041(19)	0.1071(2)	0.0681(11)
C11	0.4089(2)	-0.21803(19)	0.1074(2)	0.0832(13)
C12	0.35055(18)	-0.15106(19)	0.1028(2)	0.0770(11)
C13	0.33253(14)	0.08403(17)	0.14644(18)	0.0551(8)
C14	0.31008(19)	0.16718(19)	0.1091(2)	0.0809(11)
C15	0.3296(2)	0.2416(2)	0.1668(2)	0.0903(13)
C16	0.37273(17)	0.23703(19)	0.2626(2)	0.0677(11)
C17	0.39601(16)	0.15439(19)	0.29844(19)	0.0644(10)

---

Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
C18	0.37614(15)	0.07875(18)	0.24255(18)	0.0605(9)
C19	0.02991(15)	-0.01512(16)	-0.2176(2)	0.0646(10)
C20	0.5554(2)	-0.2738(2)	0.1118(3)	0.1058(16)
C21	0.3941(2)	0.3187(2)	0.3260(3)	0.1011(14)

---

Kristalldaten von **44a**

Empirische Formel=  $C_{50}H_{34}N_2$ ;  $M_r=662.79$ ; orange Prisma, Kristallgröße=0.15 x 0.30 x 0.53 mm<sup>3</sup>; triklin; Raumgruppe P-1 (Nr. 2); a=16.2760(18) Å, b=11.3560(10) Å, c=15.831(2) Å,  $\alpha=69.363(8)^\circ$ ,  $\beta=87.460(8)^\circ$ ,  $\gamma=74.604(9)^\circ$ ; Zellbesetzung Z=2; V=1815.4(4) Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}=1.212$  g/cm<sup>3</sup>; F(000)=696; Absorptionskoeffizient  $\mu=0.070$  mm; Indexbereich=  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ ; total gemessene Reflexe= 14393, unabhängige Reflexe mit  $1.4 \leq 2\theta \leq 26.0^\circ=7140$ , Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)=3144$ ; Strukturlösung: SHELXS-97, Verfeinerung: SHELXL-97, Verfeinerungsmethode: Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate ( $F^2$ ); verfeinerte Parameter=470; R(int)= 0.104; R=0.0738 für  $I > 2\sigma(I)$ , wR2 für alle Daten=0.1589, minimale/maximale Restelektronendichte= -0.14/0.14 e/Å<sup>3</sup>

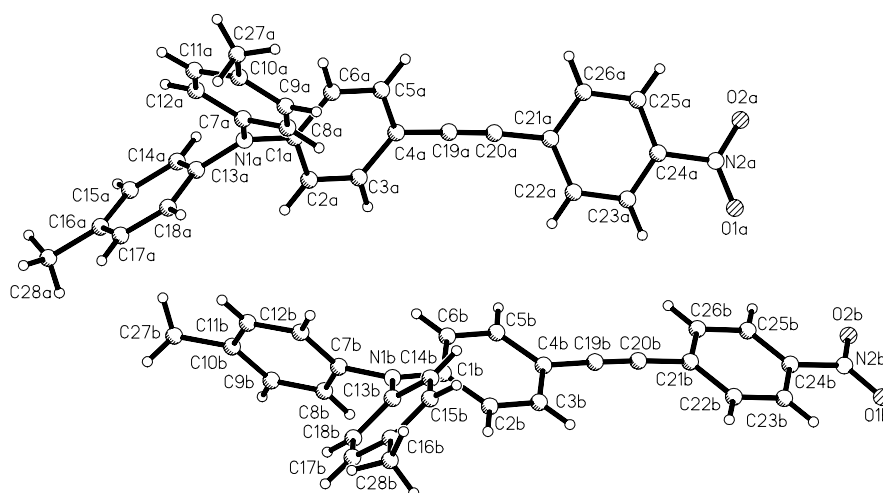
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  der Nichtwasserstoffatome (Standardfehler in Klammern) von **44a**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
N1A	0.0155(2)	0.3225(2)	0.32481(16)	0.0628(10)	N1B	-0.3032(3)	0.3268(3)	0.11086(18)	0.0800(11)
C1A	-0.0848(3)	0.3089(3)	0.38195(19)	0.0546(11)	C1B	-0.3675(3)	0.3075(4)	0.1905(2)	0.0641(12)
C2A	-0.0888(3)	0.1880(3)	0.44389(19)	0.0635(12)	C2B	-0.4375(3)	0.4114(3)	0.2126(2)	0.0714(12)
C3A	-0.1839(3)	0.1776(3)	0.5019(2)	0.0664(12)	C3B	-0.5027(3)	0.3920(4)	0.2908(2)	0.0721(14)
C4A	-0.2763(3)	0.2860(3)	0.50155(19)	0.0587(11)	C4B	-0.4983(3)	0.2679(4)	0.3492(2)	0.0654(14)
C5A	-0.2737(3)	0.4062(3)	0.4380(2)	0.0702(12)	C5B	-0.4254(3)	0.1634(4)	0.3287(2)	0.0849(17)
C6A	-0.1794(3)	0.4168(3)	0.3789(2)	0.0707(12)	C6B	-0.3604(3)	0.1824(4)	0.2514(2)	0.0839(17)
C7A	0.0813(3)	0.2171(3)	0.29738(18)	0.0548(11)	C7B	-0.2730(3)	0.4469(4)	0.0642(2)	0.0709(14)
C8A	0.2099(3)	0.1748(3)	0.30652(19)	0.0617(11)	C8B	-0.3255(4)	0.5230(4)	-0.0209(3)	0.0903(16)
C9A	0.2731(3)	0.0735(3)	0.2792(2)	0.0757(12)	C9B	-0.2927(4)	0.6335(5)	-0.0686(3)	0.109(2)
C10A	0.2112(4)	0.0130(3)	0.2432(2)	0.0768(14)	C10B	-0.2069(5)	0.6722(4)	-0.0341(3)	0.106(2)
C11A	0.0844(4)	0.0539(4)	0.2337(2)	0.0766(16)	C11B	-0.1542(4)	0.5985(5)	0.0519(3)	0.1017(19)
C12A	0.0180(3)	0.1561(3)	0.2604(2)	0.0683(12)	C12B	-0.1884(4)	0.4856(4)	0.1020(2)	0.0858(16)
C13A	0.0680(3)	0.4282(3)	0.3113(2)	0.0554(11)	C13B	-0.2805(4)	0.2358(4)	0.0660(2)	0.0852(16)
C14A	0.1123(3)	0.4862(3)	0.2283(2)	0.0720(12)	C14B	-0.1677(5)	0.2066(5)	0.0291(3)	0.125(2)
C15A	0.1665(3)	0.5872(4)	0.2153(3)	0.0900(17)	C15B	-0.1486(8)	0.1206(7)	-0.0174(4)	0.198(4)
C16A	0.1752(4)	0.6313(4)	0.2839(4)	0.0970(19)	C16B	-0.2357(14)	0.0615(9)	-0.0259(6)	0.244(7)
C17A	0.1311(4)	0.5745(4)	0.3657(3)	0.0955(17)	C17B	-0.3445(10)	0.0930(7)	0.0095(5)	0.205(5)

---

Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$	Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
C18A	0.0783(3)	0.4734(3)	0.3798(2)	0.0735(14)	C18B	-0.3701(5)	0.1778(5)	0.0565(3)	0.127(3)
C19A	-0.3731(3)	0.2753(3)	0.5648(2)	0.0646(12)	C19B	-0.5662(3)	0.2460(4)	0.4307(2)	0.0741(14)
C20A	-0.4559(3)	0.2638(3)	0.6137(2)	0.0617(11)	C20B	-0.6179(3)	0.2267(3)	0.4998(2)	0.0706(12)
C21A	-0.5508(3)	0.2466(3)	0.6783(2)	0.0616(12)	C21B	-0.6921(3)	0.2051(3)	0.5774(2)	0.0647(12)
C22A	-0.5315(3)	0.2591(3)	0.7593(2)	0.0783(14)	C22B	-0.7990(3)	0.1713(4)	0.5693(2)	0.0867(16)
C23A	-0.6177(4)	0.2421(4)	0.8267(2)	0.0913(17)	C23B	-0.8806(3)	0.1509(4)	0.6389(3)	0.0958(19)
C24A	-0.7213(4)	0.2111(4)	0.8116(3)	0.0862(17)	C24B	-0.8547(3)	0.1646(4)	0.7166(3)	0.0867(17)
C25	-0.7461(3)	0.1971(3)	0.7303(2)	0.0656(12)	C26	-0.6606(3)	0.2169(3)	0.6599(2)	0.0588(11)



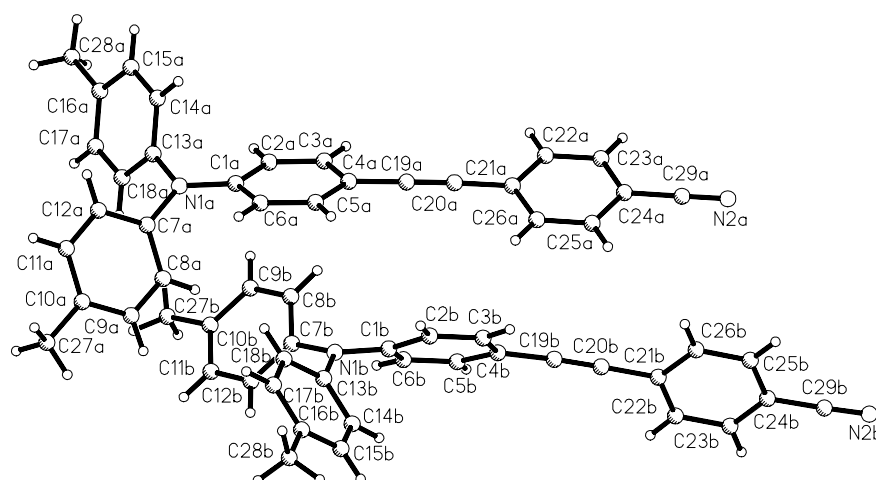
Kristalldaten von **62b**

Empirische Formel=  $C_{28}H_{22}N_2O_2$ ;  $M_r=418.48$ ; unregelmäßiger roter Kristall, Kristallgröße=0.19 x 0.55 x 0.80 mm<sup>3</sup>; triklin; Raumgruppe P-1 (Nr. 2);  $a=11.237(4)$  Å,  $b=13.522(4)$  Å,  $c=16.130(6)$  Å,  $\alpha=70.65(2)^\circ$ ,  $\beta=89.52(3)^\circ$ ,  $\gamma=81.10(3)^\circ$ ; Zellbesetzung  $Z=4$ ;  $V=2282.2(14)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}=1.218$  g/cm<sup>3</sup>;  $F(000)=880$ ; Absorptionskoeffizient  $\mu=0.077$  mm; Indexbereich=  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ ; total gemessene Reflexe= 17904, unabhängige Reflexe mit  $1.3 \leq 2\Theta \leq 26.0^\circ=8952$ , Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)=5484$ ; Strukturlösung: SHELXS-97, Verfeinerung: SHELXL-97, Verfeinerungsmethode: Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate ( $F^2$ ); verfeinerte Parameter=201;  $R(\text{int})=0.042$ ;  $R=0.0532$  für  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR2$  für alle Daten=0.1556, minimale/maximale Restelektronendichte=  $-0.19/0.22$  e/Å<sup>3</sup>

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  der Nichtwasserstoffatome (Standardfehler in Klammern)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
O1A	0.1000(3)	0.8429(2)	-0.0404(2)	0.1498(13)
O2A	0.0079(3)	0.7672(2)	-0.11016(17)	0.1416(11)
N1A	0.78958(16)	-0.04882(16)	0.36098(13)	0.0708(7)
N2A	0.0859(2)	0.7673(2)	-0.06070(17)	0.0959(11)
C1A	0.7134(2)	0.03891(18)	0.30381(15)	0.0622(8)
C2A	0.7504(2)	0.1375(2)	0.26856(18)	0.0766(10)
C3A	0.6745(2)	0.2236(2)	0.21393(18)	0.0790(10)
C4A	0.5587(2)	0.2154(2)	0.19069(15)	0.0675(8)
C5A	0.5225(2)	0.1168(2)	0.22470(16)	0.0701(9)
C6A	0.5976(2)	0.03071(19)	0.27983(16)	0.0674(8)
C7A	0.7414(2)	-0.12466(19)	0.43189(15)	0.0639(8)
C8A	0.6512(2)	-0.0936(2)	0.48065(18)	0.0836(10)
C9A	0.6048(3)	-0.1686(2)	0.54836(18)	0.0862(11)
C10A	0.6479(2)	-0.2756(2)	0.57103(16)	0.0705(9)
C11A	0.7407(2)	-0.3048(2)	0.52357(17)	0.0716(9)
C12A	0.7864(2)	-0.23164(19)	0.45437(17)	0.0687(9)
C13A	0.9177(2)	-0.05651(18)	0.35609(16)	0.0635(8)
C14A	0.9722(2)	-0.0397(2)	0.27655(19)	0.0824(10)
C15A	1.0962(2)	-0.0495(2)	0.2731(2)	0.0872(11)
C16A	1.1692(2)	-0.07596(19)	0.3475(2)	0.0768(9)
C17A	1.1141(2)	-0.0902(2)	0.4253(2)	0.0877(11)
C18A	0.9898(2)	-0.0805(2)	0.43060(17)	0.0779(9)
C19A	0.4789(2)	0.3070(2)	0.13680(16)	0.0749(9)
C20A	0.4098(2)	0.3840(2)	0.09611(16)	0.0750(9)

Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
C21A	0.3268(2)	0.4801(2)	0.05477(15)	0.0675(9)
C22A	0.3434(2)	0.5731(2)	0.06869(18)	0.0813(10)
C23A	0.2647(3)	0.6657(2)	0.03224(18)	0.0827(10)
C24A	0.1694(2)	0.6658(2)	-0.01856(16)	0.0730(9)
C25A	0.1482(2)	0.5762(2)	-0.03359(17)	0.0818(10)
C26A	0.2271(2)	0.4824(2)	0.00339(17)	0.0775(10)
C27A	0.5974(3)	-0.3570(2)	0.64617(18)	0.0935(11)
C28A	1.3057(2)	-0.0875(2)	0.3444(3)	0.1103(13)
O1B	0.0754(2)	1.31083(19)	-0.09707(17)	0.1278(10)
O2B	0.1030(2)	1.25581(17)	-0.20836(17)	0.1194(10)
N1B	0.80184(17)	0.45465(14)	0.36103(11)	0.0638(6)
N2B	0.1194(2)	1.2452(2)	-0.13087(19)	0.0900(10)
C1B	0.72271(19)	0.53983(17)	0.30372(14)	0.0557(7)
C2B	0.6654(2)	0.62166(17)	0.33110(15)	0.0619(8)
C3B	0.5889(2)	0.70574(18)	0.27443(16)	0.0649(8)
C4B	0.56675(18)	0.71226(18)	0.18816(15)	0.0615(8)
C5B	0.6248(2)	0.63066(19)	0.16063(15)	0.0649(8)
C6B	0.7008(2)	0.54599(18)	0.21726(14)	0.0627(8)
C7B	0.90049(19)	0.40000(17)	0.32806(13)	0.0551(7)
C8B	0.9781(2)	0.45409(17)	0.27051(15)	0.0630(8)
C9B	1.0745(2)	0.39896(19)	0.24156(16)	0.0658(8)
C10B	1.09644(19)	0.28921(18)	0.27006(14)	0.0584(8)
C11B	1.0179(2)	0.23639(18)	0.32795(15)	0.0652(8)
C12B	0.9206(2)	0.29071(18)	0.35610(15)	0.0656(8)
C13B	0.79335(19)	0.42526(16)	0.45408(13)	0.0543(7)
C14B	0.6841(2)	0.41444(19)	0.49277(15)	0.0671(8)
C15B	0.6776(2)	0.38664(19)	0.58275(16)	0.0717(9)
C16B	0.7796(2)	0.36591(18)	0.63715(15)	0.0662(8)
C17B	0.8884(2)	0.37538(19)	0.59768(15)	0.0663(8)
C18B	0.89569(19)	0.40528(17)	0.50754(14)	0.0595(8)
C19B	0.4877(2)	0.80086(19)	0.12991(16)	0.0682(8)
C20B	0.4222(2)	0.8764(2)	0.08298(16)	0.0702(8)
C21B	0.34596(19)	0.96971(18)	0.02798(15)	0.0627(8)
C22B	0.2942(2)	1.0468(2)	0.06228(17)	0.0813(10)
C23B	0.2208(2)	1.1370(2)	0.01036(18)	0.0848(10)
C24B	0.1994(2)	1.14981(19)	-0.07579(17)	0.0682(8)
C25B	0.2511(2)	1.0767(2)	-0.11224(17)	0.0761(9)
C26B	0.3243(2)	0.9860(2)	-0.06002(16)	0.0748(9)
C27B	1.2024(2)	0.2283(2)	0.24022(19)	0.0817(10)
C28B	0.7721(3)	0.3345(3)	0.73594(16)	0.0956(11)

Kristalldaten von **63b**

Empirische Formel=  $C_{29}H_{22}N_2$ ;  $M_r=398.49$ ; Kristallgröße=0.11 x 0.30 x 0.49 mm<sup>3</sup>; triklin; Raumgruppe P-1 (Nr. 2); a=10.2263(12) Å, b=12.9837(11) Å, c=19.156(3) Å,  $\alpha=104.472(10)^\circ$ ,  $\beta=99.914(12)^\circ$ ,  $\gamma=106.359(12)^\circ$ ; Zellbesetzung Z=4; V=2281.1(6) Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}}=1.160$  g/cm<sup>3</sup>; F(000)=840; Absorptionskoeffizient  $\mu=0.068$  mm; Indexbereich=  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-14 \leq l \leq 14$ ; total gemessene Reflexe= 19928, unabhängige Reflexe mit  $1.7 \leq 2\theta \leq 27.0^\circ=9964$ , Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)=3856$ ; Strukturlösung: SHELXS-97, Verfeinerung: SHELXL-97, Verfeinerungsmethode: Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate ( $F^2$ ); verfeinerte Parameter=564; R(int)= 0.119; R=0.0874 für  $I > 2\sigma(I)$ , wR2 für alle Daten=0.1785, minimale/maximale Restelektronendichte= -0.15/0.16 e/Å<sup>3</sup>

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  der Nichtwasserstoffatome (Standardfehler in Klammern)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
N1A	0.8863(3)	0.8100(2)	0.29861(16)	0.0664(11)
N2A	-0.3303(4)	0.1344(4)	-0.2326(3)	0.1351(19)
C1A	0.7662(4)	0.7422(3)	0.23976(19)	0.0579(12)
C2A	0.6641(4)	0.7861(3)	0.2148(2)	0.0703(16)
C3A	0.5451(4)	0.7180(3)	0.1582(2)	0.0733(17)
C4A	0.5219(4)	0.6044(3)	0.1247(2)	0.0683(16)
C5A	0.6238(4)	0.5608(3)	0.1493(2)	0.0700(14)
C6A	0.7442(4)	0.6284(3)	0.20507(19)	0.0641(14)
C7A	0.9606(4)	0.7626(3)	0.34465(18)	0.0549(12)
C8A	0.8891(4)	0.6808(3)	0.37215(19)	0.0593(12)
C9A	0.9636(4)	0.6352(3)	0.41611(19)	0.0633(14)
C10A	1.1090(4)	0.6727(3)	0.43717(19)	0.0615(14)
C11A	1.1782(4)	0.7561(3)	0.4109(2)	0.0718(16)
C12A	1.1063(4)	0.7997(3)	0.3645(2)	0.0672(14)
C13A	0.9286(3)	0.9305(3)	0.3206(2)	0.0578(12)
C14A	0.9594(4)	0.9877(3)	0.2703(2)	0.0669(16)
C15A	1.0028(3)	1.1044(3)	0.2922(2)	0.0652(16)
C16A	1.0167(3)	1.1666(3)	0.3643(2)	0.0583(14)
C17A	0.9866(4)	1.1088(3)	0.4143(2)	0.0673(16)
C18A	0.9424(4)	0.9924(3)	0.3926(2)	0.0655(16)
C19A	0.3943(4)	0.5338(4)	0.0680(2)	0.0750(17)
C20A	0.2868(4)	0.4773(3)	0.0223(2)	0.0766(17)
C21A	0.1562(4)	0.4053(3)	-0.0320(2)	0.0665(16)
C22A	0.0678(4)	0.4501(3)	-0.0680(2)	0.0766(16)
C23A	-0.0581(4)	0.3818(3)	-0.1194(2)	0.0772(17)
C24A	-0.0977(4)	0.2661(4)	-0.1355(2)	0.0711(17)

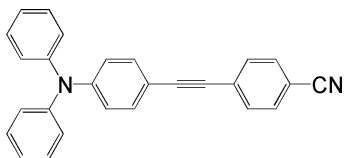
---

Atom	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]$
C25A	-0.0117(4)	0.2197(3)	-0.0999(2)	0.0832(17)
C26A	0.1141(4)	0.2885(4)	-0.0491(2)	0.0819(17)
C27A	1.1898(4)	0.6250(4)	0.4867(2)	0.0894(17)
C28A	1.0623(4)	1.2942(3)	0.3877(2)	0.0791(17)
C29A	-0.2272(5)	0.1928(4)	-0.1893(3)	0.0944(19)
N1B	0.4037(3)	0.4636(2)	0.29438(16)	0.0651(11)
N2B	-0.9735(4)	-0.0375(3)	-0.0920(2)	0.1005(16)
C1B	0.2642(4)	0.4343(3)	0.2518(2)	0.0560(12)
C2B	0.2173(4)	0.3539(3)	0.1812(2)	0.0719(16)
C3B	0.0781(4)	0.3146(3)	0.1420(2)	0.0734(17)
C4B	-0.0195(4)	0.3544(3)	0.1711(2)	0.0620(14)
C5B	0.0288(4)	0.4407(3)	0.2389(2)	0.0636(14)
C6B	0.1686(4)	0.4805(3)	0.27859(19)	0.0603(12)
C7B	0.4707(3)	0.5723(3)	0.3496(2)	0.0586(14)
C8B	0.4762(4)	0.6681(3)	0.3297(2)	0.0691(16)
C9B	0.5365(4)	0.7737(3)	0.3827(3)	0.0781(19)
C10B	0.5930(4)	0.7877(4)	0.4562(3)	0.0807(16)
C11B	0.5895(4)	0.6914(4)	0.4750(2)	0.0843(17)
C12B	0.5299(4)	0.5846(3)	0.4231(2)	0.0698(16)
C13B	0.4618(3)	0.3763(3)	0.29648(19)	0.0583(12)
C14B	0.3813(4)	0.2718(3)	0.2977(2)	0.0767(16)
C15B	0.4391(4)	0.1882(3)	0.2996(2)	0.0845(19)
C16B	0.5771(4)	0.2049(3)	0.3008(2)	0.0812(17)
C17B	0.6575(4)	0.3085(4)	0.2998(2)	0.0765(16)
C18B	0.6019(3)	0.3935(3)	0.29731(19)	0.0660(14)
C19B	-0.1670(4)	0.3043(3)	0.1315(2)	0.0737(17)
C20B	-0.2874(4)	0.2553(3)	0.0982(2)	0.0772(17)
C21B	-0.4340(4)	0.1929(3)	0.0581(2)	0.0702(16)
C22B	-0.5380(4)	0.1807(4)	0.0953(2)	0.0871(17)
C23B	-0.6769(4)	0.1187(3)	0.0563(2)	0.0824(17)
C24B	-0.7123(4)	0.0678(3)	-0.0191(2)	0.0703(16)
C25B	-0.6073(5)	0.0775(3)	-0.0567(2)	0.0867(17)
C26B	-0.4693(4)	0.1393(4)	-0.0185(3)	0.0893(17)
C27B	0.6530(4)	0.9041(3)	0.5147(3)	0.1223(19)
C28B	0.6398(5)	0.1129(4)	0.3038(3)	0.141(2)
C29B	-0.8576(4)	0.0066(3)	-0.0598(2)	0.0786(17)

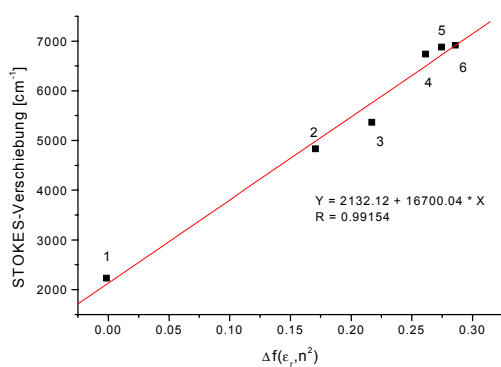
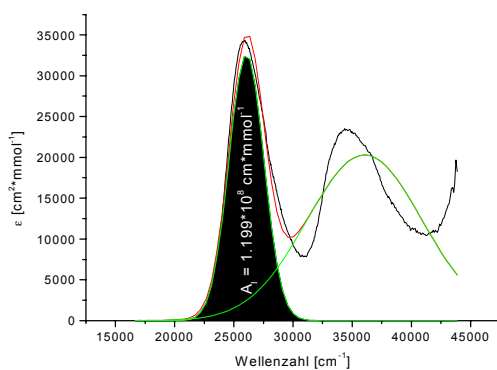
---

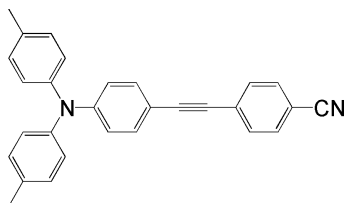
Lösungsmittelparameter zur Auswertung der Solvatochromiedaten nach <sup>141</sup>

Lösungsmittel	$\epsilon_r$	n	$\Delta f(\epsilon_r, n^2)$
Cyclohexan	2.02	1.4262	-0.0016
n-Butylacetat	5	1.3941	0.1706
Methylenchlorid	8.93	1.4242	0.2171
Ethylenglycolmonomethylether	17	1.4020	0.2613
N,N-Dimethylformamid	37	1.4305	0.2745
Propylencarbonat	65	1.4220	0.2859

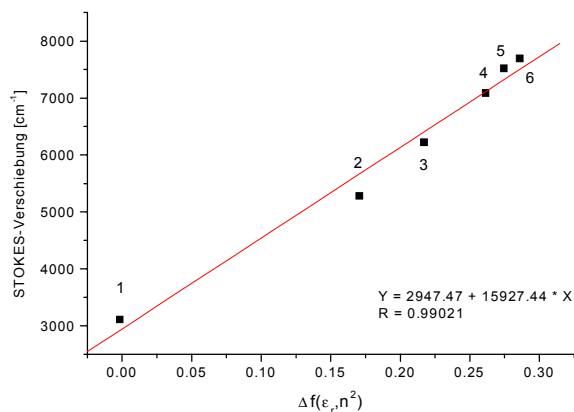
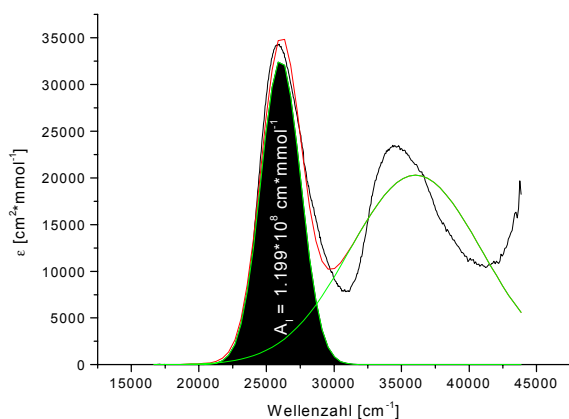
Solvatochromiedaten von **63a**

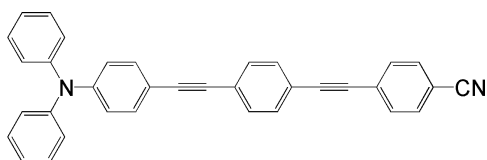
Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$(\lambda_{\max} - \lambda_{\text{em}})$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{fl}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{fl})$ [nm]
Cyclohexan (1)	384	420	36	26042	23810	2232
n-Butylacetat (2)	375	458	83	26667	21834	4833
Methylenchlorid (3)	383	482	99	26110	20747	5363
Ethylenglycolmonomethylether (4)	376	509	133	26385	19646	6739
N,N-Dimethylformamid (5)	379	509	130	26525	19646	6879
Propylencarbonat (6)	377	510	133	26525	19608	6917

Bestimmung der integralen Absorption  $A_1$  von **63b** nach Gaussfit

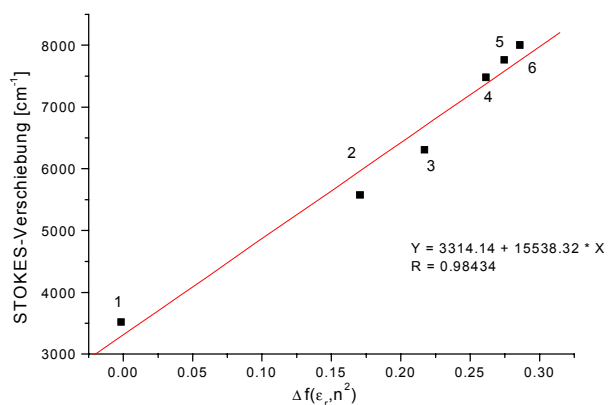
Solvatochromiedaten von **63b**

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$(\lambda_{\max} - \lambda_{\text{em}})$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{fl}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{fl})$ [nm]
Cyclohexan (1)	387	440	53	25840	22727	3113
n-Butylacetat (2)	381	477	96	26247	20964	5282
Methylenchlorid (3)	386	508	122	25907	19685	6222
Ethylenglycolmonomethylether (4)	381	522	141	26247	19157	7090
N,N-Dimethylformamid (5)	382	536	154	26178	18657	7521
Propylencarbonat (6)	380	537	157	26316	18622	7694

Bestimmung der integralen Absorption  $A_T$  von **63b** nach GaussfitSolvatochromiedaten von **65a**

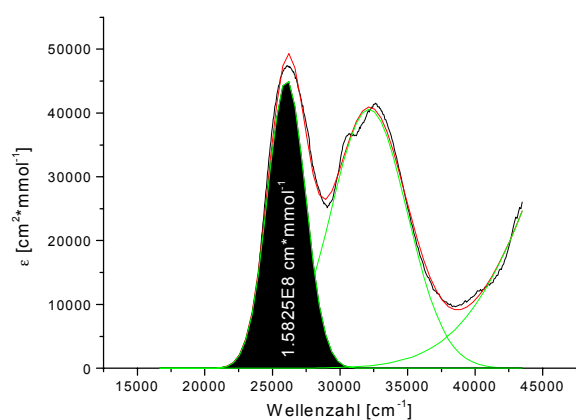


Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$(\lambda_{\max} - \lambda_{\text{em}})$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{fl}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{fl})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Cyclohexan (1)	378	436	58	26455	22936	3519
n-Butylacetat (2)	378	479	101	26455	20877	5578
Methylenchlorid (3)	383	505	122	26110	19802	6308
Ethylenglycolmonomethylether (4)	378	527	149	26455	18975	7480
N,N-Dimethylformamid (5)	381	541	160	26247	18484	7762
Propylencarbonat (6)	378	542	164	26455	18450	8005

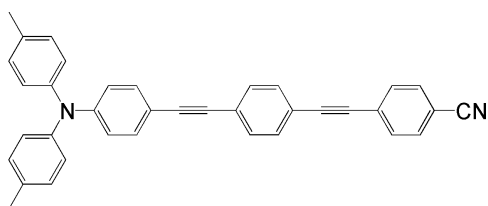


## I

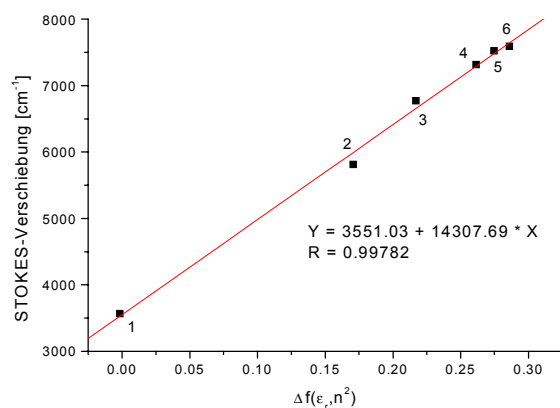
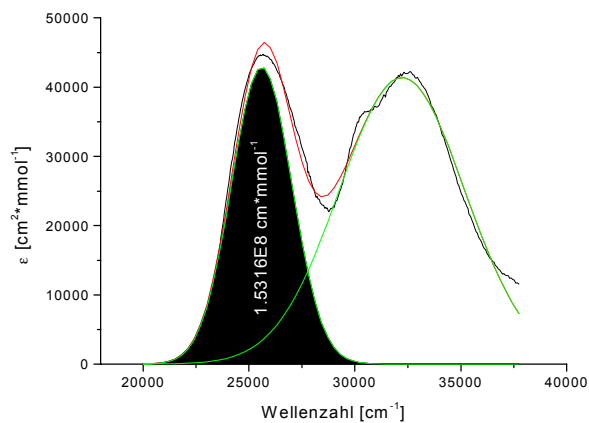
Bestimmung der integralen Absorption  $A_I$  von **65a** nach Gaussfit





Solvatochromiedaten von **65b**

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$(\lambda_{\max} - \lambda_{\text{em}})$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{fl}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{fl})$ [nm]
Cyclohexan (1)	387	449	62	25840	22272	3568
n-Butylacetat (2)	385	496	111	25974	20161	5813
Methylenchlorid (3)	390	530	140	25641	18868	6773
Ethylenglycolmonomethylether (4)	385	536	151	25974	18657	7317
N,N-Dimethylformamid (5)	387	546	159	25840	18315	7525
Propylencarbonat (6)	384	542	158	26042	18450	7591

Bestimmung der integralen Absorption  $A_I$  von **65b** nach Gaussfit

## 9 Literaturverzeichnis\*

---

- <sup>1</sup> M. D. Shattuck, U. Vahtra, D.A. Nepela, GB 1092618, **1967** [Chem. Abstr. **1968**, 68, 25445].
- <sup>2</sup> [http://w4.siemens.de/FuI/de/archiv/pof/heft1\\_02/artikel04/](http://w4.siemens.de/FuI/de/archiv/pof/heft1_02/artikel04/).
- <sup>3</sup> H. J. Round, *Electrical World* **1907**, 19, 309.
- <sup>4</sup> M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042-2043.
- <sup>5</sup> M.V. Vityak, V.V. Miklo, *Soc. Phy.-Semicond.* **1973**, 6, 1479.
- <sup>6</sup> C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.
- <sup>7</sup> 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, 539-541.
- <sup>8</sup> Weiterführende Informationen sind auf den Internet-Seiten von z.B. Cambridge Display Technology ([www.cdtltd.co.uk](http://www.cdtltd.co.uk)), Covion Organic Semiconductors ([www.covion.com](http://www.covion.com)), Universal Display Corporation ([www.universaldisplay.com](http://www.universaldisplay.com)), UniAx polymer electronics ([www.uniax.com](http://www.uniax.com)), Pioneer ([www.pioneerelectronics.com](http://www.pioneerelectronics.com)), Philips ([www.research.philips.com](http://www.research.philips.com)), Eastman-Kodak ([www.kodak.com](http://www.kodak.com)), Siemens ([www.siemens.com](http://www.siemens.com)), eMagin ([www.fedcorporation.com](http://www.fedcorporation.com)), Ritek Corporation ([www.ritek.com](http://www.ritek.com)) zu finden.
- <sup>9</sup> C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1348-1350.
- <sup>10</sup> a) M. Pope, C. L. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1982**  
b) H. Bässler, *phys. stat. sol. (b)* **1993**, 175, 15-56.
- <sup>11</sup> U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1995**, 199, 207.
- <sup>12</sup> P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1988**, S. 475-492.
- <sup>13</sup> M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, 31, 76.

---

\*Die Zitierung der Literaturstellen erfolgte nach den Richtlinien für Autoren der Zeitschrift *Angewandte Chemie*.

- 
- <sup>14</sup> M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151.
- <sup>15</sup> M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2095-2106.
- <sup>16</sup> T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7-17.
- <sup>17</sup> D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
- <sup>18</sup> V. Cleave, G. Yahogulu, P. L. Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 258.
- <sup>19</sup> C.-L. Lee, K. B. Lee, J.-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2280-2282.
- <sup>20</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, S. 80.
- <sup>21</sup> M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, 403, 750-753.
- <sup>22</sup> U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, E. O. Göbel, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 2827.
- <sup>23</sup> J. Littmann, P. Martic, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 1957.
- <sup>24</sup> D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- <sup>25</sup> P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors For Imaging Systems*, M. Dekker, **1993**.
- <sup>26</sup> C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1489-1491.
- <sup>27</sup> V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1492.
- <sup>28</sup> W. Rogler, *Tagungsband „Inovationsforum und Kontaktbörse Funktionelle Schichten“* (Wolfen, Deutschland) **2001**, PV7 S. 12.
- <sup>29</sup> D. J. Fatemi, H. Murata, C. D. Merritt, Z. H. Kafafi, *Syn. Met.* **1997**, 85, 1225-1228.
- <sup>30</sup> Z. Q. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R. M. Chen, T. Y. Luh, J. Shi, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 865.

- 
- <sup>31</sup> M. Nomura, S. Yamamura, H. Matsumoto, H. Nakada, R. Murayama, T. Wakimoto, Y. Yonemoto, J. Funaki, M. Tsuchida, *Syn. Met.* **1997**, 91, 15-19.
- <sup>32</sup> C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- <sup>33</sup> A. Shoustikov, Y. You, P. E. Burrows, M. F. Thompson, S. R. Forrest, *Syn. Met.* **1997**, 91, 217-221.
- <sup>34</sup> Zugang Liu, João Pinto, Jorge Soares, Estela Pereira, *Syn. Met.* **2001**, 122, 177-179.
- <sup>35</sup> C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1489.
- <sup>36</sup> J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** **1993**, 32, L917.
- <sup>37</sup> H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada, *Chem. Commun.* **1996**, 18, 2175.
- <sup>38</sup> V. Stümpflen, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1997**, 37-38.
- <sup>39</sup> E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769-3772.
- <sup>40</sup> J. Villieras, P. Pierrot, J. F. Normant, *Synthesis* **1975**, 458-461.
- <sup>41</sup> P. D. Bartlett, L. J. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 543-546.
- <sup>42</sup> C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2163, 3313-3315.
- <sup>43</sup> C. Lo Sterzo, M. M. Miller, J. K. Stille, *Organometallics* **1989**, 8, 2331-2337.
- <sup>44</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- <sup>45</sup> J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433-1456.
- <sup>46</sup> a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1456-1459;  
b) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2154-2177 (weiterführende Querverweise).
- <sup>47</sup> Lech Skulski, *Molecules* **2000**, 5, 1331-1371 (Übersichtsartikel).
- <sup>48</sup> Z. Daszkiewicz, J. B. Kyzioł, *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330, 44-50.
- <sup>49</sup> Gambarjan, *Chem. Ber.* **1908**, 41, 3510-3511.
- <sup>50</sup> Piccard, *Chem. Ber.* **1926**, 59, 1655.

- 
- <sup>51</sup> D. Chtcheglov, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1996**, 88.
- <sup>52</sup> A. de Montollin, *Helv. Chim. Acta* **1923**, 6, 96.
- <sup>53</sup> M. J. Monbaliu, D. R. Terrell, S. K. De Meutter, EP347967A1, **1989** [Chem. Abstr. **1990**, 112, 189000].
- <sup>54</sup> Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.
- <sup>55</sup> A. Roedig, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band V/4a, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1960**, S. 517-678 (Review).
- <sup>56</sup> A. Varvoglis, *Synthesis* **1984**, 709-726 (Review).
- <sup>57</sup> P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- <sup>58</sup> C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 217.
- <sup>59</sup> R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3150.
- <sup>60</sup> J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1445.
- <sup>61</sup> W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2280.
- <sup>62</sup> U. Dahlmann, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **1997**, 187.
- <sup>63</sup> T. Clerc, E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Aufl., Springer Verlag, New York-London Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona, **1990**, H225, C110.
- <sup>64</sup> T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 699.
- <sup>65</sup> H. Kurata, M. Inase, M. Oda, *Chem. Lett.* **1999**, 519.
- <sup>66</sup> S. Thayumanavan, J. Mendez, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4289.
- <sup>67</sup> Y. Cui, X. Zhang, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **1999**, 32, 3824.
- <sup>68</sup> A.V.Abramenkov, A.Almenningen, B.N.Cyvin, S.J.Cyvin, T.Jonvik, L.S.Khaikin, C.Romming, L.V.Vilkov, *Acta Chem.Scand.Ser.A* **1988**, 42, 674.
- <sup>69</sup> W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 211, 431-438.

- 
- <sup>70</sup> K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6240-6248.
- <sup>71</sup> J. Louie, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11695-11696.
- <sup>72</sup> T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2489-2496.
- <sup>73</sup> R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 270-271.
- <sup>74</sup> M. Berthelot, *Ann. Chem. Pharm.* **1867**, 141, 173-184.
- <sup>75</sup> a) W. Reppe, O. Schlichtung, K. Klager and T. Toepel, *Liebigs. Ann. Chem.* **1948**, 560, 1;  
b) W. Reppe, N. v. Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.*, **1969**, 81, 717-723.
- <sup>76</sup> H. J. Herres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 1980.
- <sup>77</sup> J. H. Hardesty, J. B. Koerner, T. A. Albright, G.-Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6055.
- <sup>78</sup> P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1977**, 295, 2.
- <sup>79</sup> J. Shi, C. H. Chen, S. A. Van Slyke, C. W. Tang (Eastman Kodak Company),  
US-005554450A, **1996** [Chem. Abstr. **1996**, 125, 312133].
- <sup>80</sup> E. Müller, R. Thomas, M. Sauerbier, E. Langer, D. Streichfuß, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 521.
- <sup>81</sup> E. Müller, *Synthesis* **1974**, 761 (Übersichtsartikel).
- <sup>82</sup> E. Müller, W. Winter, *A.* **1974**, 1876.
- <sup>83</sup> W. Winter, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 172.
- <sup>84</sup> R. K. McMullan, A. Kvik, P. Popelier, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1992**, 48, 726-731.
- <sup>85</sup> A. Ullrich, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1998**.
- <sup>86</sup> a) G. Rimpler, C. Krieger, F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 723-728;  
b) A. E. Jungk, G. M. J. Schmidt, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3272-3288.
- <sup>87</sup> H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1170-1181.

- 
- <sup>88</sup> a) W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Ber.* **1933**, *66*, 1627 b) W. Dilthey, G. Hurtig, *Ber.* **1934**, *67*, 2004.
- <sup>89</sup> a) J. K. Stille, *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *154*, 49;  
b) J. K. Stille, F. W.; Harris, R. O. Rakutis, H. Mukamal, *J. Polym. Sci., Part B* **1966**, *4*, 791.
- <sup>90</sup> a) M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Intern. ED. Engl.* **1995**, *34*, 1583-1586  
b) F. Morgenroth, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1998**.
- <sup>91</sup> S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Raabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 4327-4341.
- <sup>92</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, S. 84-88.
- <sup>93</sup> P. S. Bailey, H. H. Hwang, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1778-9.
- <sup>94</sup> P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118.
- <sup>95</sup> R. Dorn, D. Baums, P. Kersten, R. Regener, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 464.
- <sup>96</sup> H. Wong, Dissertation, Universität Hamburg, **1998**, 2.
- <sup>97</sup> P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley Inc., New York, **1991**.
- <sup>98</sup> J. L. Oudar, D. S. Chemal, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
- <sup>99</sup> a) A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7658-7666;  
b) L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643-10652;  
c) C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12599-12600.
- <sup>100</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, S. 81-84.

- 
- <sup>101</sup> O. Khalil, R. Hofeldt, S. McGlynn. *J. Lumin.* **1973**, 6, 229.
- <sup>102</sup> E. Kosower und H. Dodiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 924.
- <sup>103</sup> K. A. Zachariasse, M. Grobys, E. Tauer, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 372.
- <sup>104</sup> Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 443.
- <sup>105</sup> H. Langhals, T. Potrawa, *Chem. Berichte.* **1987**, 120, 1075-1078.
- <sup>106</sup> L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486.
- <sup>107</sup> a) E. Z. Lippert, *Z. Naturforsch. A* **1955**, 10, 541;  
b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, 29, 465  
c) W. Liptay, *Z. Naturforsch. A* **1965**, 20a, 1441-1471.
- <sup>108</sup> G. Görlitz, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1996**, 70.
- <sup>109</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, S. 59-62.
- <sup>110</sup> S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 804.
- <sup>111</sup> H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, S. 78.
- <sup>112</sup> A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals And Applications*, Wiley, **1980**.
- <sup>113</sup> F. Beck, *Elektroorganische Chemie – Grundlagen und Anwendungen*, Akademie Verlag, Berlin, **1974**, 103.
- <sup>114</sup> J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- <sup>115</sup> M.B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247-360.
- <sup>116</sup> a) C. Lambert und G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2239-2242;  
b) M. M. Wienk, R. A. J. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4492-4501;  
c) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. V. d. Aauweraer, F. C. D. Schryer, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17079-17082.



- 
- <sup>117</sup> W. Lamm, F. Pragst, W. Jugelt, *J. Prakt. Chem.* **1975**, 317, 995-1004.
- <sup>118</sup> L. K. Steffen, B. F. Plummer, T. L. Braley, W. G. Reese, K. Zych, G. Van Dyke, M. Gill, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, 10, 626.
- <sup>119</sup> a) *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band I/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1959**, S. 756;  
b) Autorenkollegativ, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**, S. 646, 658.
- <sup>120</sup> D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107-1114.
- <sup>121</sup> J. I. I. I. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 2581-2584.
- <sup>122</sup> I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, **1971**.
- <sup>123</sup> S. Hamai, F. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 83-89.
- <sup>124</sup> R. G. Bacon, S. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 2391.
- <sup>125</sup> Barton et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 2055, 2063.
- <sup>126</sup> Buchanan, Tucker, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2750, 2755.
- <sup>127</sup> Gambarjan, *Chem. Ber.* **1908**, 41, 3510-3511.
- <sup>128</sup> B. Knackfuß, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2000**.
- <sup>129</sup> F. Würthner, H.-W. Schmidt, F. Haubner (BASF AG), DE 19643097A1, **1998** [Chem. Abstr. **1998**, 128, 283155].
- <sup>130</sup> H. Cassebaum et al., *Pharmazie* **1966**, 21, 112-114.
- <sup>131</sup> L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1991**, S. 160 (I-14d).
- <sup>132</sup> S. H. Yalkowsky, H. Samuel, S. C. Valvani, *J. Pharm. Sci.* **1980**, 912-922.
- <sup>133</sup> D. L. Matern, D. Lewis, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4772-4773.
- <sup>134</sup> Baker et al., *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3714, 3716.

- 
- <sup>135</sup> H. O. House, D. G. Koepsel, W. J. Cambell, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1003.
- <sup>136</sup> J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.* **1951**, 222.
- <sup>137</sup> H. H. Hodgson, J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.* **1945**, 202.
- <sup>138</sup> K Okumura, T. Shimazaki, Y. Aoki, H. Yamashita, E. Tanaka, S. Banba, K. Yazawa, K. Kibayashi, H. Banno, *J. Med. Chem.* **1998**, 21, 4048.
- <sup>139</sup> C: D. Weis, *Helv. Chim. Acta* **1966**, 49, 234-243.
- <sup>140</sup> G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1405
- <sup>141</sup> a) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**, S. 408  
b) G. Görlitz, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **1996**, 118

Merseburg, den 22.10.2002

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtliche bzw. inhaltliche Zitate wurden durch Quellenangaben kenntlich gemacht.

Marc Herm

## Danksagung

Mein Dank gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich aber bei meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Fanghänel für die Überlassung des interessanten Themas, die zahlreichen Anregungen und die jederzeit gewährte Unterstützung.

Ebenfalls danke ich Dr. Richter und Dr. Diener von der SynTec GmbH für die hervorragende Zusammenarbeit und die Modellierung der OLED-Testdisplays.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fanghänel für die freundliche, angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Bei der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Israel bedanke ich mich für die Unterstützung bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen.

Herrn Dr. Kluge danke ich für die Anfertigung der ESI-Massenspektren und anregende Hinweise, Frau Leißring für die EI-Massenspektren, Frau Lattka, Frau Flächsenhaar, Frau Peters, Frau Mühlpfordt und Herrn Dr. Ströhl für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, Frau Dr. Baumeister für die Röntgenstrukturanalysen, Frau Hoffmann für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau Berthold für die FT-IR-Spektren.

## Lebenslauf

- Name: Marc Herm
- Geboren: 03. Februar 1972 in Burg
- Familienstand: ledig
- Schulbildung: 1978 – 1988 Polytechnische Oberschule Genthin  
1988 – 1990 Spezialklassen für Chemie der TH Leuna-Merseburg (Abitur)
- Wehrdienst: 1990 – 1991 in Brandenburg
- Studium: 9/91 – 10/96 Chemiestudium an der Technischen  
Hochschule Merseburg (seit 4/93 MLU Halle-Wittenberg)  
Diplomarbeit: „Anwendung der Phasen-Transfer Katalyse bei der industriellen  
Darstellung von Glykolvinylethern“ Arbeitsgruppe Prof. Steinborn (Diplom 10/96)
- Dissertation: Seit 1/99 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Fanghänel am Institut für  
Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Tätigkeiten: 1/97 - 3/98 Institute für Unternehmensführung (IfU) e.V. Merseburg  
3/98 - 5/98 European Vocational College, London  
5/98 - 11/98 Sunvic Regler GmbH, IAB Bitterfeld

Merseburg, den 22. Oktober 2002