

Synthese und Charakterisierung spiroverknüpfter  
Emitter- und Ladungstransportmaterialien mit  
kombinierten Funktionalitäten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
im Fachbereich 18 der Universität Kassel

vorgelegt von

**Robert Pudzich**  
aus Bottrop - Kirchhellen

Kassel  
2002

„Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.“

Als Dissertation vom Fachbereich 18 angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr. J. Salbeck

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. U. Siemeling

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2002

---

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Einführung</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Das Spiro-Konzept</b>	<b>3</b>
<b>2 Problemstellung</b>	<b>5</b>
<b>3 Allgemeine Grundlagen</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Morphologie organischer Verbindungen</b>	<b>7</b>
3.1.1 Charakterisierung amorpher Funktionsmaterialien	10
3.1.2 Strukturelle Anforderungen an amorphe Funktionsmaterialien	13
<b>3.2 Ladungstransport in organischen Verbindungen</b>	<b>15</b>
<b>3.3 Photolumineszenz organischer Verbindungen</b>	<b>18</b>
3.3.1 Absorption	19
3.3.2 Monomolekulare Deaktivierungsprozesse angeregter Zustände	21
3.3.2.1 Fluoreszenz	23
3.3.2.2 Phosphoreszenz	24
3.3.3 Bimolekulare Deaktivierungsprozesse angeregter Zustände	25
3.3.3.1 Excimere	26
3.3.3.2 Exciplexe	26
3.3.4 Designkonzepte für organische Fluoreszenzmaterialien	27
<b>3.4 Elektrolumineszenz</b>	<b>29</b>
3.4.1 Aufbau und Funktionsweise einer Einschicht-OLED	29
3.4.2 Kenngrößen organischer LED's	31
3.4.3 Aufbau mehrschichtiger LED's	32
3.4.4 OLED's mit bipolaren Transportschichten	34
3.4.5 Organische Ladungstransport- und Emittermaterialien	34
3.4.5.1 Lochleiter	35
3.4.5.2 Elektronenleiter	36
3.4.5.3 Emittermaterialien	37
<b>4 Synthese der Verbindungen</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Einleitung</b>	<b>41</b>
<b>4.2 2,7-A-2',7'-B substituierte Spiroverbindungen</b>	<b>44</b>
4.2.1 Synthese von Spiro-DPSP (28)	47

---

4.2.2	Synthese von Spiro-SPO (29)	58
4.2.3	Synthese von Spiro-DPO (30) und Spiro-MeO-DPO (31)	68
<b>4.3</b>	<b>2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen</b>	<b>72</b>
4.3.1	Synthese von 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (54)	75
4.3.2	Synthese von Spiro-AMO-tBu (45) und Spiro-AMPO-tBu (46)	78
4.3.3	Synthese von Spiro-AMO-CN (47) und Spiro-AMPO-CN (48)	83
4.3.4	Synthese von Spiro-CN-PBD (49)	87
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>88</b>
<b>5.1</b>	<b>2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen</b>	<b>88</b>
5.1.1	Morphologische Untersuchungen	88
5.1.1.1	Ergebnisse am Spiro-AMO-tBu (45) und Spiro-AMPO-tBu (46)	88
5.1.1.2	Ergebnisse am Spiro-AMO-CN (47) und Spiro-AMPO-CN (48)	89
5.1.1.3	Ergebnisse am Spiro-CN-PBD (49)	91
5.1.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	92
5.1.2	Spektroskopische Untersuchungen	93
5.1.2.1	Ergebnisse am Spiro-AMO-tBu (45)	93
5.1.2.2	Ergebnisse am Spiro-AMPO-tBu (46)	95
5.1.2.3	Ergebnisse am Spiro-AMO-CN (47)	96
5.1.2.4	Ergebnisse am Spiro-AMPO-CN (48)	97
5.1.2.5	Ergebnisse am Spiro-CN-PBD (49)	98
5.1.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	99
<b>5.2</b>	<b>2,7-A-2',7'-B substituierte Spiroverbindungen</b>	<b>100</b>
5.2.1	Morphologische Untersuchungen	100
5.2.1.1	Ergebnisse am Spiro-DPSP (28)	100
5.2.1.2	Ergebnisse am Spiro-SPO (29)	102
5.2.1.3	Ergebnisse am Spiro-DPO (30)	102
5.2.1.4	Ergebnisse am Spiro-MeO-DPO (31)	103
5.2.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	104
5.2.2	Spektroskopische Untersuchungen	104
5.2.2.1	Ergebnisse am Spiro-SPO (29)	106
5.2.2.2	Ergebnisse am Spiro-DPSP (28)	108
5.2.2.3	Ergebnisse am Spiro-DPO (30) und Spiro-MeO-DPO (31)	114
5.2.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	116

---

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>118</b>
<b>6.1 2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen</b>	<b>118</b>
<b>6.2 2,7-A-2',7'-B-substituierte Spiroverbindungen</b>	<b>119</b>
<b>7 Ausblick</b>	<b>121</b>
<b>8 Experimenteller Teil</b>	<b>123</b>
<b>8.1 Verwendete Methoden und Geräte</b>	<b>123</b>
<b>8.2 Synthesen</b>	<b>125</b>
8.2.1 9-(Biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol (23)	125
8.2.2 9,9'-Spirobifluoren (24)	126
8.2.3 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (34)	126
8.2.4 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (35)	127
8.2.5 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (37)	128
8.2.6 2,7-Bis-( <i>N,N</i> -diphenylamino)-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)- 9,9'-spirobifluoren (Spiro-DPSP, 28)	130
8.2.7 2-Acetyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (39)	131
8.2.8 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (40)	132
8.2.9 5-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-tetrazol (42)	133
8.2.10 2',7'-Dibrom-2-(5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'- spirobifluoren (43)	133
8.2.11 2',7'-Bis-( <i>N,N</i> -diphenylamino)-2-(5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)- 1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-DPO, 30)	135
8.2.12 2',7'-Bis-( <i>N,N</i> -di-(4-methoxyphenyl)-amino)-2-(5-(4- <i>tert</i> -butyl- phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-MeO-DPO, 31)	136
8.2.13 2',7'-Bis-(biphenyl-4-yl)-2-(5-(4- <i>tert</i> -butyl- phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-SPO, 29)	137
8.2.14 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (26)	138
8.2.15 2,2'-Diacetyl-7,7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (53)	139
8.2.16 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (54)	140
8.2.17 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)- 1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (56)	141
8.2.18 7,7'-Bis-(diphenylamino)-2,2'-di-(5-(4- <i>tert</i> -butyl- phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMO-tBu, 45)	142
8.2.19 <i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-bromphenyl)-amin (61)	143

---

8.2.20	<i>N,N</i> -Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (57)	143
8.2.21	7,7'-Bis-( <i>N,N</i> -diphenyl-4-aminophenyl)-2,2'-di-(5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMPO-tBu, 46)	144
8.2.22	5-(4-Cyanophenyl)-tetrazol (63)	145
8.2.23	7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (64)	146
8.2.24	7,7'-Bis-( <i>N,N</i> -diphenylamino)-2,2'-di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMO-CN, 47)	147
8.2.25	7,7'-Bis-( <i>N,N</i> -diphenyl-4-aminophenyl)-2,2'-di(5-(4- <i>tert</i> -cyano-phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMPO-CN, 48)	148
8.2.26	9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (65)	150
8.2.27	2,2'-Di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-CN-PBD, 49)	150
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>152</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>163</b>

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Einführung

Der Fortschritt in der modernen Kommunikationselektronik hat eine steigende Nachfrage nach qualitativ hochwertigen und preiswerten Displays zur Folge. Eine stark zunehmende Bedeutung bei der Realisierung solcher Displays kommt neuerdings der Elektrolumineszenz *organischer* Materialien zu.

Der Begriff Elektrolumineszenz bezeichnet die nicht-thermische Erzeugung von Licht durch Einwirkung eines elektrischen Feldes auf ein Substrat. Die Elektrolumineszenz *anorganischer* Materialien wurde bereits 1936 von Destriau beim Anlegen eines elektrischen Feldes an Zinksulfidpulver entdeckt [1]. Bereits in den 60'er Jahren wurden rot emittierende Leuchtdioden auf Basis von GaAsP kommerziell eingeführt [2]. Die Weiterentwicklung der für anorganische Leuchtdioden verwendeten Halbleiterkombinationen hat seitdem auch andere Farben wie orange, gelb, grün und blau zugänglich gemacht. Trotz der Erfolge der anorganischen Elektrolumineszenz besitzt diese Technologie jedoch gravierende Nachteile, die eine großflächige Anwendung in Displays verhindern. Hierzu gehört vor allem die Notwendigkeit, einkristalline Strukturen zu erzeugen. Diese besitzen im allgemeinen nur eine Fläche von einigen Quadratmillimetern, wodurch die Anwendung auf kleine Bauteile beschränkt wird.

Die Elektrolumineszenz organischer Materialien wurde erst verhältnismässig spät beobachtet. Pope und Mitarbeiter [3] und unabhängig hiervon Helfrich und Schneider [4] zeigten 1963, dass ein Anthracen-Einkristall durch Anlegen einer elektrischen Spannung von 400 V zur Aussendung von Licht gebracht werden kann. Obwohl hiermit prinzipiell die Möglichkeit eröffnet wurde, auch organische Materialien als aktive Komponenten in lichtemittierenden Bauteilen einzusetzen, stellten die notwendigen hohen Spannungen und die Verwendung flüssiger Elektroden für die Ladungsträgerinjektion doch einen erheblichen Nachteil gegenüber den anorganischen Materialien dar. Ebenso waren die Lebensdauern und Effizienzen der organischen Leuchtdioden (OLED) anfangs deutlich niedriger, so dass sich die Forschung in der Folgezeit auf die Weiterentwicklung der anorganischen Materialien konzentrierte.

Es dauerte daher noch 20 Jahre, bis die Idee der organischen Elektrolumineszenz von Tang und VanSlyke [5] und Saito und Tsutsui [6, 7] wieder aufgegriffen wurde. Diese Gruppen zeigten, dass durch die Verwendung dünner amorpher Schichten organischer Fluoreszenz-

farbstoffe in Verbindung mit organischen Ladungstransportmaterialien als aktive Komponenten die Einsatzspannung der Lichtemission deutlich gesenkt, sowie die Lebensdauer und Effizienz verbessert werden konnte. Eine weitere wichtige Entwicklung auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz war die Entdeckung der Elektrolumineszenz konjugierter Polymere, welche erstmals 1990 von Friend und Mitarbeitern publiziert wurde [8]. Diese Gruppe berichtete über ein Einschichtdisplay auf Basis von Poly-*p*-phenylenvinylen, wobei das eigentlich unlösliche Polymer über einen Precursor direkt auf dem Substrat erzeugt wurde.

Die Verwendung organischer Verbindungen für die Elektrolumineszenz bietet gegenüber den anorganischen Materialien eine Reihe von Vorteilen. Die Veränderung der Eigenschaften niedermolekularer amorpher Emitter- und Ladungstransportmaterialien wie Fluoreszenz, Redoxverhalten, Morphologie, ist durch geeignete Modifikationen der chemischen Strukturen in weitem Rahmen kostengünstig möglich. Zur Charakterisierung und der Entwicklung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen steht das gesamte Repertoire chemischer Analysetechniken zur Verfügung. Die Reinigung der Verbindungen kann durch übliche chemische Techniken wie Umkristallisation, Chromatographie und Sublimation erfolgen, ebenso findet aber auch die aus der Halbleitertechnologie bekannte Methode des Zonenschmelzens Verwendung [9]. Die Materialien können sowohl durch Aufdampfen als auch durch Aufschleudern (Spincoating) verarbeitet werden, wobei die Technik des Aufdampfens die Möglichkeit zur Realisierung von Mehrschichtstrukturen eröffnet. Die Verarbeitung durch Spincoating hingegen besitzt vor allem im Falle der polymeren Materialien eine große Bedeutung und lässt eine Applikation auch auf großen Flächen zu. Da die Materialien als sehr dünne Schichten verarbeitet werden, ist bei Verwendung flexibler Substrate auch die Konstruktion von aufrollbaren Displays möglich [10].

Ein wichtiges Kriterium für die Entwicklung organischer niedermolekularer Funktionsmaterialien stellt die Beständigkeit des amorphen Zustandes dar. Thermische Beanspruchung während des Betriebes einer OLED kann zu einem Übergang des metastabilen amorphen Zustandes zum thermodynamisch stabilen Kristall führen. Dies hat weitreichende Konsequenzen für die Lebensdauer des Bauteiles. Die Korngrenzen einzelner Kristallite stellen Fehlstellen dar, an denen der Transport von Ladungsträgern zum Erliegen kommt. Ebenso führt die mit der Kristallisation einhergehende Umstrukturierung der Schichten zu einem verminderten Kontakt der Schichten untereinander und mit den Elektroden [11]. Dies führt beim Betrieb mit der Zeit zum Auftreten von dunklen Stellen („dark spots“) und letztlich zur Zerstörung der OLED.



Die Stabilität des amorphen Zustandes einer Verbindung wird durch die sogenannte Glasübergangstemperatur  $T_g$  beschrieben. Diese Temperatur kennzeichnet den Punkt, an dem das amorphe Material zu erweichen beginnt. Die Beweglichkeit der Moleküle nimmt hierbei um mehrere Größenordnungen zu, wodurch die Rekristallisation der Verbindung erleichtert wird. Ein wesentliches Ziel beim Design niedermolekularer organischer Funktionsmaterialien ist daher eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur. Während der amorphe Zustand von Polymeren in der Regel hinreichend stabil ist, gibt es nur wenige niedermolekulare organische Verbindungen mit hohen Glasübergangstemperaturen. Beide Verbindungsklassen werden auch als organische Gläser bezeichnet.

## 1.2 Das Spiro-Konzept

Ein tragfähiges Strukturkonzept zur Gewährleistung hoher Glasübergangstemperaturen in niedermolekularen Verbindungen wurde von Salbeck und Mitarbeitern mit der Reihe der spiroverknüpften Funktionsmaterialien entwickelt [12]. Hierbei werden zwei  $\pi$ -Systeme, die hinsichtlich der optischen Eigenschaften oder des Ladungstransportes bereits die gewünschten Eigenschaften besitzen, durch ein gemeinsames Spiro-Kohlenstoffatom miteinander verbunden.

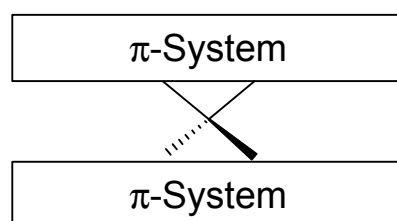


Abb. 1. Schematische Darstellung des Spiro-Konzeptes.

Durch die Verknüpfung über das zentrale tetraedrische Spirokohlenstoffatom, welches nicht in die  $\pi$ -Systeme eingebunden ist, sollten die elektronischen Eigenschaften der Einzelketten weitgehend unbeeinflusst voneinander erhalten bleiben. Die Verdoppelung des Molekulargewichtes und die kreuzförmige Anordnung der beiden molekularen Hälften führen dabei zu einer deutlichen Änderung des sterischen Anspruches der Moleküle und somit zu einer Erhöhung der morphologischen Stabilität des amorphen Zustandes. Abb. 2 zeigt einige Beispiele der auf diesem Konzept basierenden, bisher synthetisierten Verbindungen.

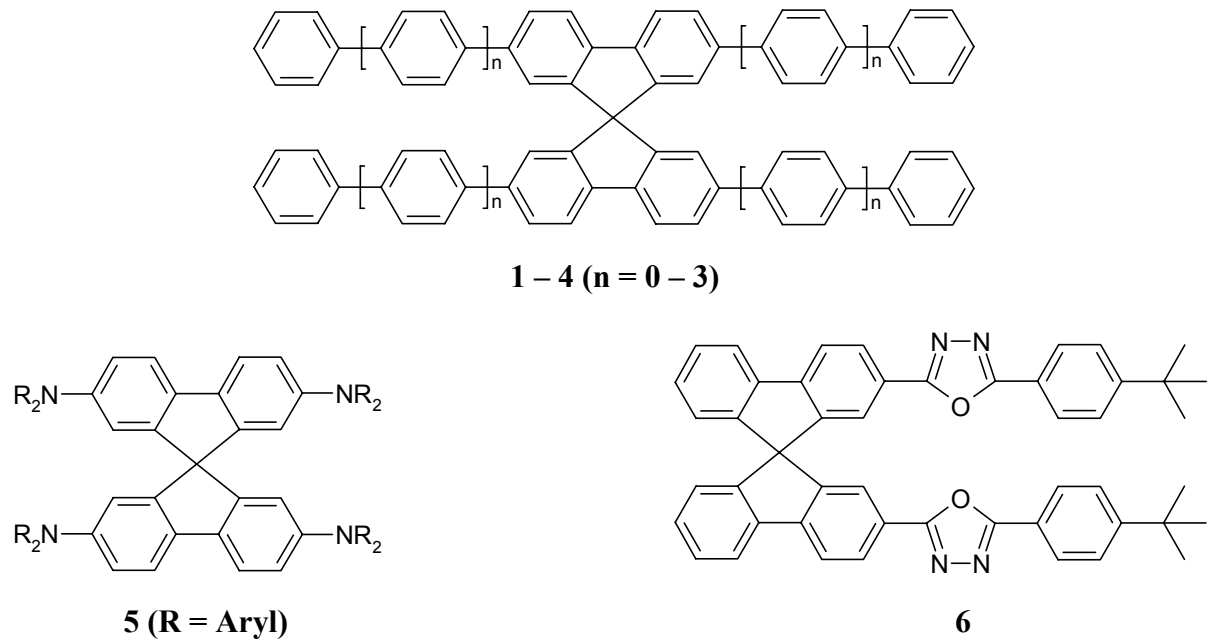


Abb. 2. Beispiele amorpher Funktionsmaterialien basierend auf dem Spiro-Konzept.

Spiroverknüpfte Oligophenyle (**1-4**) zeigen eine sehr hohe Stabilität des amorphen Zustandes und ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften, was zu Untersuchungen dieser Verbindungen hinsichtlich der Anwendung für organische Festkörperlaser geführt hat [13-16]. Spiroverknüpfte Arylamine (**5**) [17] und Oxadiazole (**6**) [18] hingegen zeichnen sich durch sehr gute Loch- bzw. Elektronentransporteigenschaften aus. Die Anwendung dieser Materialien in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED) [19-22] und hybriden Solarzellen [23, 24] wurde bereits erfolgreich demonstriert.

## 2 PROBLEMSTELLUNG

Aus synthetischer Sicht können sowohl die Spiro-Oligophenyle als auch die Klasse der Spiro-Arylamine der Grundstruktur **A** zugeordnet werden, während das Spiro-Oxadiazol **6** die Grundstruktur **B** hat.

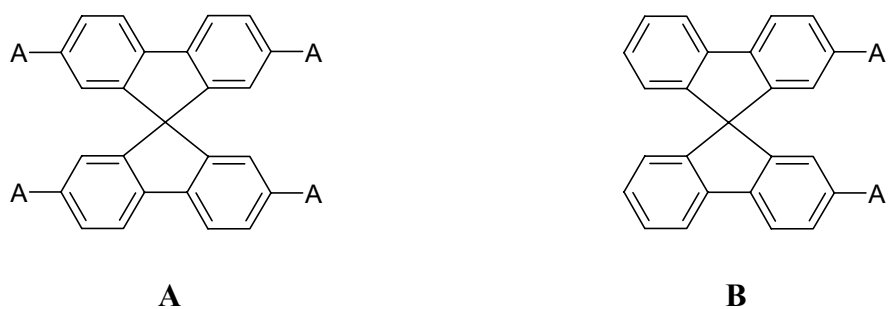


Abb. 3. Strukturprinzip „symmetrischer“ Spiroverbindungen.

Derivate des Spirobifluorens, die den Grundstrukturen **C** und **D** zugeordnet werden können, wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die organische Elektrolumineszenz bisher kaum untersucht [25, 26].

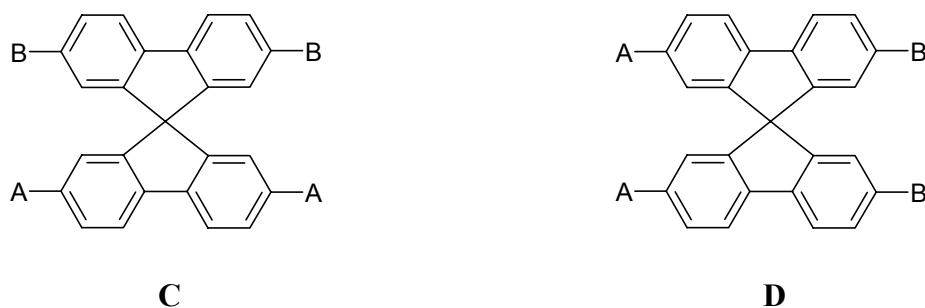


Abb. 4. Strukturprinzip „unsymmetrischer“ Spiroverbindungen.

Diese Verbindungen können zur Klärung verschiedener Fragen herangezogen werden. So ist immer noch Gegenstand der Diskussion, inwiefern eine Wechselwirkung der beiden  $\pi$ -Systeme über das zentrale Spirokohlenstoffatom möglich ist, und wenn ja, wodurch die Stärke dieser Wechselwirkung bestimmt wird. Sollte eine weitgehende Unabhängigkeit der beiden Molekülhälften festgestellt werden können, bieten Verbindungen vom Typ **C**, die im folgenden auch als 2,7-A-2',7'-B substituierte Spiroverbindungen bezeichnet werden, eine Möglichkeit, mehrere Funktionen (Emitter, Ladungstransporter) getrennt voneinander in einem Molekül zu realisieren. Hierbei ist zu erwarten, dass die Verwendung solcher Verbindungen in einer OLED eine Steigerung der Leistungsdaten und Lebensdauern ermöglicht.

Für die horizontal unsymmetrischen Spiroverbindungen mit einem 2,2'-A-7,7'-B-Substitutionsmuster des Typs **D**, in denen A Elektronendonoren und B Elektronenakzeptoreinheiten darstellen, sollten hingegen gute Fluoreszenzeigenschaften zu erwarten sein. Während sich mit der Klasse der Spiro-Oligophenyle (**1-4**) und verwandten Verbindungen hinsichtlich einer Anwendung in der organischen Elektrolumineszenz nur der blaue Spektralbereich abdecken lässt, sollten Verbindungen vom Typ **D** Lumineszenz im längerwelligen Spektralbereich zeigen.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit bestehen

- in der Entwicklung von Synthesestrategien, die es erlauben, unsymmetrisch substituierte Spiroverbindungen herzustellen. Das Ziel ist dabei, ein „Baukastensystem“ zu entwickeln, das durch Kombination von gezielt funktionalisierten Schlüsselverbindungen mit leicht variierbaren Synthesebausteinen die Synthese einer Vielzahl von unsymmetrischen Spiroverbindungen gestatten soll;
- in der Synthese ausgewählter Verbindungen vom Typ C und D;
- in der Charakterisierung dieser Verbindungen, wobei morphologische Untersuchungen sowie die spektroskopischen Eigenschaften sowohl in Lösung als auch im festen Zustand im Vordergrund stehen sollen.

## 3 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

### 3.1 Morphologie organischer Verbindungen

Wie bereits erwähnt, müssen die für die organische Elektrolumineszenz verwendeten Materialien in der Lage sein, einen stabilen, glasartigen Zustand einzunehmen. Der Begriff „Glas“ im weiteren Sinne kennzeichnet eine „amorphe, d. h. ohne Kristallisation erstarrte, beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze“ [27].

Der Molekülverband in einem Glas wird also durch intermolekulare Wechselwirkung aufgebaut, ohne explizit ein Kristallgitter auszubilden. Zwischen den Molekülen existiert allenfalls eine Nahordnung. Ein Kristall hingegen besteht aus sich periodisch wiederholenden Struktureinheiten. Hierdurch bedingt ist die Ordnung in einem Kristall nicht nur auf die unmittelbare nächste Umgebung beschränkt, sondern es ist eine Fernordnung zwischen den Kristallbausteinen vorhanden. Der Kristall als System der höchsten Ordnung stellt daher den thermodynamisch stabilsten Zustand eines Festkörpers dar, wohingegen der Glaszustand als thermodynamisch metastabiler Zustand betrachtet werden muß. Der Prozess der Glasbildung ist somit ein Phänomen, dass eng mit der Kinetik der Kristallisation zusammenhängt [28].

Bei der Kristallisation können zwei Schritte unterschieden werden: Kristallkeimbildung und Kristallwachstum. Lagern sich zunächst nur wenige Teilchen zu einem Kristallkeim zusammen, besitzt dieser Keim ein relativ großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Die mit der Kristallkeimbildung einhergehende Schaffung einer neuen Oberfläche bedingt die Aufwendung von Oberflächenenergie, welche bei kugelförmigen Teilchen proportional zum Quadrat des Teilchenradius ist. Die bei der Kristallkeimbildung freiwerdende Kristallisationsenergie hingegen ist proportional zum Volumen und damit  $r^3$ . Zur Bildung eines neuen Kristallkeimes muss daher zu Anfang mehr Energie aufgewendet werden, als durch die Kristallisationsenergie gewonnen wird. Erst ab einem kritischen Teilchenradius überwiegt die Kristallisationsenergie und der Prozess wird exotherm. Liegen größere Keime neben kleinen vor, so sind erstere stabiler und wachsen auf Kosten der kleineren. Die Verhältnisse hier können analog denen beim Dampfdruck kleiner Tröpfchen betrachtet werden. Während des fortschreitenden Kristallwachstums wird im Idealfall ein fehlordnungsfreies Gitter aufgebaut, was dazu führt, dass eventuell vorhandene Verunreinigungen zunächst nicht in das Kristallgitter eingebaut werden.

Sowohl die Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung als auch des Kristallwachstums hängen von der Temperatur ab (Abb. 5), wobei das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen liegt als das Maximum der Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit.

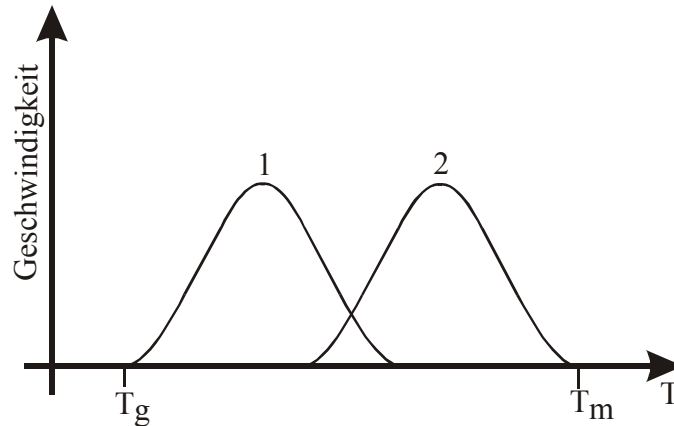


Abb. 5. Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung (1)- und des Kristallwachstums (2) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wird eine sich im thermodynamischen Gleichgewicht oberhalb der Schmelztemperatur befindende Schmelze langsam abgekühlt, so kann Kristallisation eintreten, sobald der Schmelzpunkt der Substanz  $T_m$  erreicht ist. An diesem Punkt tritt eine sprunghafte Änderung von Größen ein, die als erste Ableitungen der Freien Enthalpie  $G$  darstellbar sind. Hierzu gehören das Volumen, die Entropie und die Enthalpie. Die Kristallisation wie auch ihre Umkehrung, das Schmelzen einer Substanz, werden daher als Phasenübergänge erster Ordnung bezeichnet.

Wird die Abkühlung aus der Schmelze hingegen so vollzogen, dass sowohl der Bereich der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit als auch der maximalen Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit schnell durchschritten werden, so tritt im Falle von Verbindungen, die zur Glasbildung fähig sind, beim Schmelzpunkt keine sprunghafte Änderung der ersten Ableitungen von  $G$  ein, sondern die Größen nehmen weiterhin kontinuierlich ab. Mit zunehmender Abkühlung steigt die Viskosität der Schmelze und die Reorganisation der Moleküle zum thermodynamisch günstigen Kristallgitter wird weiter erschwert.

Ab einem bestimmten Punkt ist eine Bewegung der Moleküle schließlich aus kinetischen Gründen nicht mehr möglich und thermodynamische Parameter wie die Wärmekapazität oder der Ausdehnungskoeffizient gehen plötzlich von typischen Flüssigkeitswerten auf typische Festkörperwerte über. Die mit dieser Änderung der Parameter verbundene Temperatur wird als Glasübergangstemperatur  $T_g$  bezeichnet. Unterhalb der Glasübergangstemperatur liegt ein festes Glas vor, oberhalb spricht man von einer unterkühlten Schmelze.

Sowohl die Wärmekapazität als auch der Ausdehnungskoeffizient sind als zweite Ableitungen der Freien Enthalpie  $G$  darstellbar. Aus diesem Grunde wird der Glasübergang oftmals auch als eine Art Phasenübergang zweiter Ordnung angesehen. Diese Beschreibung ist jedoch im Grunde nicht korrekt, da es sich bei dem Glasübergang um ein kinetisches, und nicht um ein thermodynamisches Phänomen handelt. Dieser Umstand führt auch dazu, dass die Definition der Glasübergangstemperatur in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt wird. Neben der Definition, die sich auf die Änderung von Größen wie eben der Wärmekapazität bezieht, existiert vor allem bei der Beschreibung der Morphologie von Polymeren eine eher willkürliche Definition [29], bei der die Glasübergangstemperatur als diejenige Temperatur festgelegt wird, bei der die Viskosität einen Wert von  $10^{12}$  Pa s erreicht.

Diese Definition resultiert aus der Tatsache, dass der anhand der Änderung der Wärmekapazität bestimmte Wert für die Glasübergangstemperatur von der Abkühlrate abhängt [30]. Bei schnellen Abkühlraten werden höhere Werte gemessen als bei langsamen Abkühlraten. Erfolgt die Abkühlung sehr langsam, so kann dies dazu führen, dass überhaupt kein Glasübergang beobachtet werden kann. Auch andere Einflussparameter können sich auf die Glasübergangstemperatur auswirken. Vor allem in sehr dünnen Filmen tritt eine Abhängigkeit von Oberflächeneffekten auf, die dazu führen kann, dass die Glasübergangstemperatur hier bei höheren oder niedrigeren Werten als in Falle einer makroskopischen Probe liegt [31].

Von Huwe und Mitarbeitern wurde durch Untersuchung von Ethylenglykol auf Zeolithoberflächen unterschiedlicher Topologie mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie gefunden, dass attraktive Wechselwirkungen mit Oberflächen eine Verlangsamung der Molekularbewegung hervorrufen, wodurch die Glasübergangstemperatur steigt. Repulsive Wechselwirkungen hingegen führen zu einer Zunahme des „freien Volumens“ und haben eine Senkung der Glasübergangstemperatur zur Folge [32].

Der Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Schmelzpunkt kann oftmals durch eine von Beaman und Boyer empirisch für Polymere abgeleitete Regel beschrieben werden [33, 34]:

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{2}{3}$$

### 3.1.1 Charakterisierung amorpher Funktionsmaterialien

Für die Charakterisierung des Phasenzustandes amorpher Funktionsmaterialien stehen heute eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Hierzu gehören unter anderem Methoden wie die Röntgen- und Neutronenstreuung zur Bestimmung der Struktur von Festkörpern als auch spektroskopische Methoden [35]. Bei der Untersuchung von Polymeren hinsichtlich thermisch induzierter Umwandlungen werden oftmals *mechanische* Verfahren verwendet. So eignet sich die Dilatometrie, bei der die Dehnung oder Stauchung eines Probekörpers in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird, sehr gut zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Bei der mechanischen Deformation hingegen wird die Änderung des Elastizitäts- und Schermoduls mit der Temperatur registriert. Diese Methode ist hervorragend geeignet um Kristallisations- und Schmelztemperaturen zu ermitteln, da sich die genannten Größen bei einem Phasenübergang erster Ordnung abrupt ändern [29].

Die größte Bedeutung besitzen jedoch *thermische* Analysetechniken wie die Differenzthermoanalyse (DTA) oder die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), welche im englischen Sprachraum auch als „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) bezeichnet wird. Vor allem die DSC hat sich hierbei zu einer leistungsfähigen Methode zur Ermittlung thermodynamischer Parameter entwickelt, deren Anwendungsbereich von der Werkstoffcharakterisierung bis zur Reinheitsbestimmung bei der routinemäßigen Qualitätskontrolle von Proben reicht. Sogar bei der Untersuchung der Langzeitstabilität pharmazeutischer Wirkstoffe findet die DSC heute breite Verwendung [36, 37]. Eine Übersicht über die Methodik findet sich bei McNaughton [38] und Cammenga [39]. Da die Technik der DSC zur morphologischen Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen herangezogen wurde, soll auf diese Methode im folgenden näher eingegangen werden.

Die Methoden DSC und DTA sind in ihrem prinzipiellen Aufbau einander sehr ähnlich. Das Herzstück beider Methoden bildet ein Ofen, in dem die Probesubstanz und eine inerte Referenzsubstanz gleichzeitig einem Temperaturprogramm unterworfen werden und die Temperaturen von Probe und Referenzsubstanz unabhängig voneinander bestimmt werden können. Das Innere des Ofens kann während der Messung mit einem Inertgas (Argon oder Stickstoff) gespült werden. Als Referenzsubstanzen werden Stoffe verwendet, die in dem betrachteten Temperaturbereich keiner thermischen Umwandlung unterliegen. Im thermischen Gleichgewicht haben Ofen, Probesubstanz und Referenzsubstanz die gleiche Temperatur. Eine Aufheizung des Ofens führt infolge der unterschiedlichen Wärmekapazitäten von Probe



und Referenz nach einem durch die Trägheit des Systems bestimmten Einschwingvorgang zu einer konstanten Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz. Thermische Umwandlungsprozesse in der Probe während des Temperaturprogramms bedeuten eine Störung des stationären Zustandes. Dies hat zur Folge, dass bei konstanter Wärmezufuhr zur Probe und zur Referenz die Temperatur der Probesubstanz entweder der Referenzsubstanz voraus oder nacheilt, je nachdem ob es sich bei der thermischen Umwandlung um ein exothermes oder ein endothermes Ereignis handelt. Während nun die DTA eine adiabatische Methode darstellt, bei der die Messgröße direkt durch den Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenzsubstanz gegeben ist, wird bei der DSC als isotherme Methode über getrennt voneinander regelbare Heizeinrichtungen an Probe und Referenz die Temperatur beider stets gleich gehalten. Messgröße bei dieser Methode ist die zum Ausgleich einer Temperaturdifferenz aufzuwendende zusätzliche Heizleistung an Probe oder Referenzsubstanz. Diese, auch als leistungskompensierte DSC bezeichnete Technik misst somit direkt die Änderung der Enthalpie mit der Änderung der Temperatur. Der Einsatzbereich üblicher DSC-Geräte liegt bei Temperaturen zwischen  $-180 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  bei Aufheizraten von üblicherweise  $5 - 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

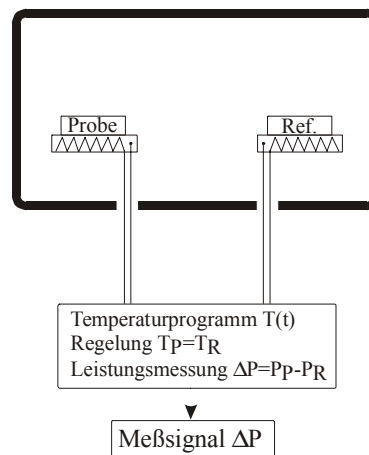


Abb. 6. Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der DSC.

In einem typischen DSC-Experiment werden ungefähr 10 mg der Probesubstanz und die Referenzsubstanz in zwei kleine Tiegel aus Aluminium oder, im Falle von korrosiven Verbindungen, Gold eingekapselt und in einer ersten Aufheizung mit einer konstanten Aufheizrate bis über den Schmelzpunkt der Probesubstanz hinaus erhitzt. Dies ist notwendig, da die Proben nach der Reinigung durch chromatographische Techniken oder Umkristallisation im allgemeinen keinen definierten Phasenzustand besitzen, sondern als kristalline, teilkristalline oder auch amorphe Verbindungen vorliegen können. Auch wird durch dieses erste Auf-

schmelzen der thermische Kontakt zwischen der Probe und dem Tiegel maximiert und damit die Auflösung verbessert [40].

Durch möglichst schnelle Abkühlung nach dem ersten Aufheizzyklus wird die Probe in den amorphen Zustand überführt. Im zweiten Aufheizzyklus kann dann die Glasübergangstemperatur als Versatz in der Basislinie registriert werden. Je nachdem, ob die eingesetzte Verbindung eine niedrige oder hohe Tendenz zur Kristallisation aufweist, kann nach Überschreitung der Glasübergangstemperatur eine Rekristallisation der Probe eintreten, die sich in einem exothermen Signal bemerkbar macht (vgl. Abb. 7). Bei weiterem Aufheizen tritt dann wiederum ein endothermes Schmelzsignal auf. Verbindungen mit einer niedrigen Tendenz zur Kristallisation zeigen im zweiten Aufheizzyklus lediglich den Glasübergang. Andere exotherme oder endotherme Signale treten sowohl bei Phasenumwandlungen zwischen zwei festen Phasen (Polymorphie) als auch bei chemischen Reaktionen oder Zersetzungsprozessen auf.

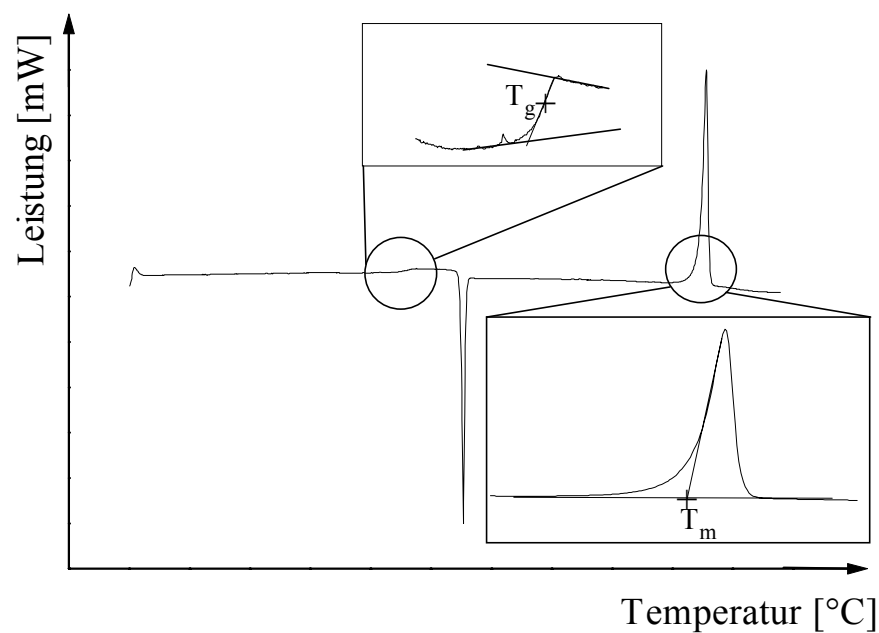


Abb. 7. Typische DSC-Messung an einer amorphen Probe sowie die zur Auswertung benötigten Hilfsgraden.

Die Peakform sowohl exothermer als auch endothermer Phasenübergangsprozesse wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeit des Prozesses zur Zeitskala des DSC-Experimentes bestimmt. So sollte das Schmelzsignal einer reinen Substanz bei gegen Null gehender Aufheizrate theoretisch einen unendlich hohen, scharfen Peak darstellen. In der Realität liegen jedoch

stets mehr oder weniger stark verbreiterte Signale vor. Auch führen Phasenumwandlungen zu einer Änderung der Wärmekapazität und dadurch zu einer Verschiebung der Basislinie. Zur genauen Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen wie auch der Glasübergangstemperatur ist daher eine Extrapolation der Peaks notwendig. Die für die Angabe der Phasenumwandlungstemperaturen allgemein empfohlene Peak-Onsettemperatur [41] ist definiert als Schnittpunkt der Tangente an die ansteigende Peakflanke mit der linear extrapolierten Anfangsbasislinie. Diese Temperatur ist dann weitgehend unabhängig von Aufheizgeschwindigkeit und Probenmenge. Als Glasübergangstemperatur gilt der Wendepunkt des Basislinienversatzes.

### 3.1.2 Strukturelle Anforderungen an amorphe Funktionsmaterialien

Der Zusammenhang zwischen der Struktur niedermolekularer Verbindungen und ihrer Befähigung, sich in den Glaszustand überführen zu lassen und diesen stabil beizubehalten, wurde von Naito und Miura [42, 43] eingehend untersucht. Demnach sind, zusätzlich zu der Anforderung einer hohen Glasübergangstemperatur  $T_g$ , eine niedrige maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit und eine hohe Temperatur des maximalen Kristallwachstums Schlüsselparameter für eine hohe Stabilität des amorphen Zustandes.

Anhand des experimentellen Datenmaterials konnten Zusammenhänge zu thermodynamischen Größen aufgefunden werden. Die Glasübergangstemperatur ist demnach hoch, wenn der Quotient aus der Summe der Schmelz- und Phasenübergangsentropien und der „Schweratomanzahl“ (d. h. alle Atome außer Wasserstoff) klein ist. Die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit hingegen ist niedrig, wenn der Quotient aus dem Produkt der Schmelztemperatur mit der Summe der Schmelz- und Phasenübergangsenthalpien und der Schweratomzahl klein ist.

Stabile Gläser sollten demnach vor allem bei Molekülen mit hohem Molekulargewicht, symmetrischer Struktur, geringer Anzahl von Freiheitsgraden und globulärer Gestalt zu erwarten sein. Ein Strukturkonzept zur Erfüllung dieser Anforderungen stellen die von Shirota [44] und Strohsriegl [45] synthetisierten „Starburst“ Moleküle dar. Diese bestehen aus einem zentralen, dreifach substituierten Benzolkern, Amin oder Heterocyclus wie beispielsweise das 1,3,5-Triazin [46], an welche sich weitere Verzweigungseinheiten anschließen.

Beispielsweise zeigt das in OLED's oftmals als Lochleiter verwendete *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (TPD, **7**) eine Glasübergangstemperatur von 60 °C. Obwohl dieser Wert weit über Raumtemperatur liegt, besitzt die Verbindung eine

hohe Tendenz zur Rekristallisation und geht im Film schon bei 25 °C innerhalb weniger Stunden in den kristallinen Zustand über [47, 48]. Die „Starburst“-Verbindung m-MTDATA (**8**) hingegen besitzt eine  $T_g$  von 75 °C; der Glaszustand bleibt bei Raumtemperatur jedoch für mehr als 10 Jahre erhalten [49]. Ähnliche Verhältnisse finden sich für das als Elektronentransportmaterial eingesetzte Oxadiazolderivat PBD (**9**) mit einer  $T_g$  von 64 °C und die Verbindung **10** mit einer  $T_g$  von 142 °C [45, 50].

Auch die Möglichkeit zum Aufbau von Netzwerken durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen wirkt sich günstig auf die Höhe der Glasübergangstemperatur aus. Dies konnte von Boileau und Mitarbeitern bestätigt werden, welche über stabile niedermolekulare Gläser auf Basis von Mischungen von Bisphenol A und Bispyridinen berichten [51].

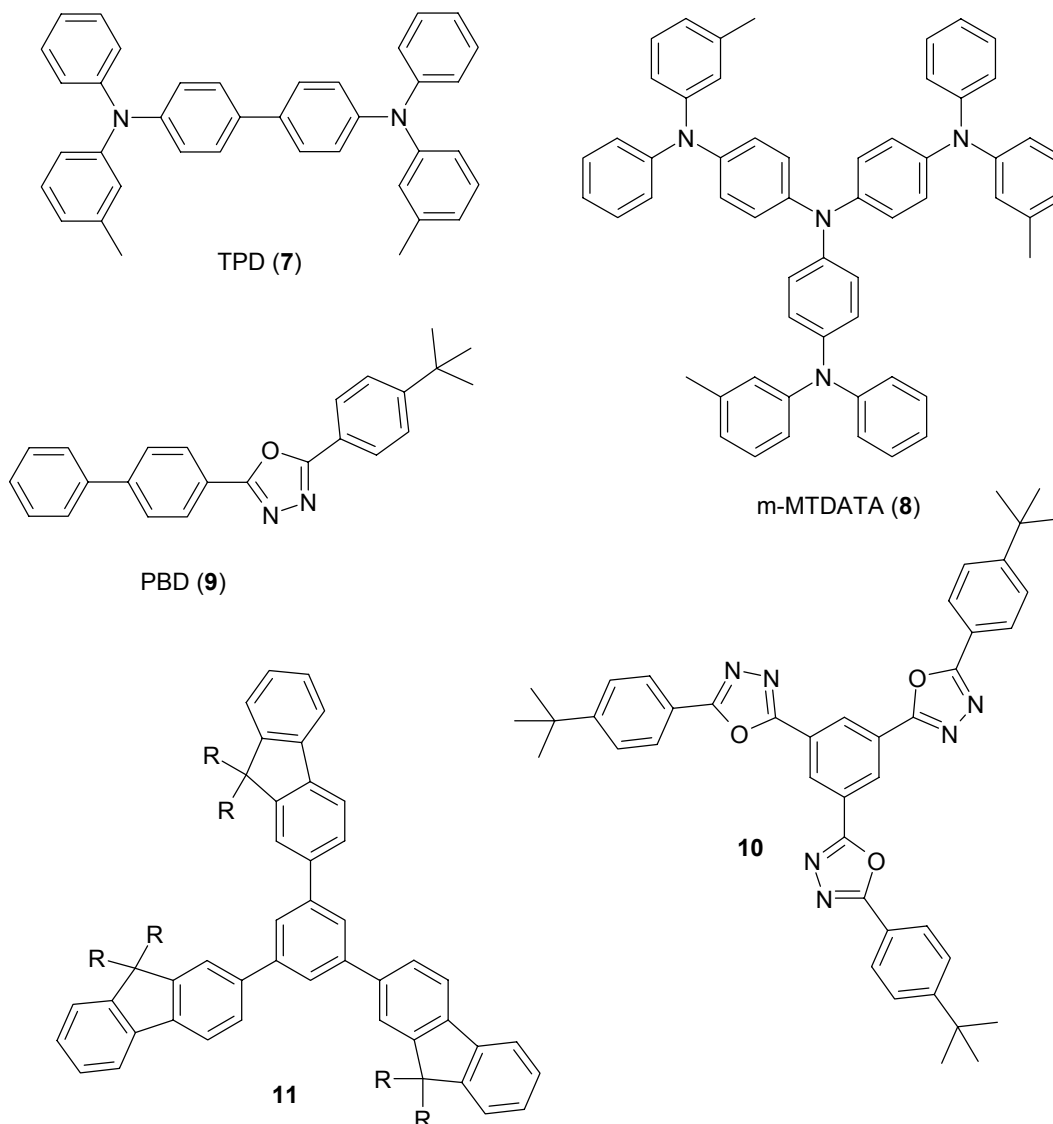


Abb. 8. Beispiele für niedermolekulare Verbindungen mit hohen Glasübergangstemperaturen.

Ein Problem bei ausgedehnten rigiden, aromatischen Strukturen stellt oftmals die Neigung dieser Verbindungen zur Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen dar. Diese führen zu einer hohen Tendenz der Kristallisation und einer schlechten Löslichkeit der Verbindungen. So liefern von **10** abgeleitete, dendritische Oxadiazole der zweiten Generation beispielsweise NMR-Spektren mit einem starken Hochfeldshift und Linienverbreiterungen bei höheren Konzentrationen. Diese Befunde, wie auch die Ergebnisse dampfdruckosmetrischer Messungen und MALDI-TOF Analysen deuten auf die Bildung von Aggregaten durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in höher konzentrierten Lösungen hin [52]. Zur Unterdrückung dieser Wechselwirkungen werden sowohl bei Polymeren als auch bei niedermolekularen Materialien im allgemeinen aliphatische Seitenketten eingesetzt. Die Fluoren-basierenden blauen Emitter **11** mit kurzen Ethyl-Seitenketten an den Positionen R zeigen eine hohe Tendenz zur Kristallisation. Längere Seitenketten, wie beispielsweise Butyl-Substituenten, verhindern zwar die Kristallisation, führen jedoch auch zu einer deutlichen Abnahme der Glasübergangstemperaturen [53]. Dies kann durch die erhöhte Zahl von Freiheitsgraden erklärt werden, die sich in einer Abnahme des Schmelzpunktes und damit, nach der Regel von Beaman und Boyer, auch der Glasübergangstemperatur bemerkbar machen.

Ein Strukturkonzept, welches sowohl die von Naito und Miura geforderten Bedingungen erfüllt, als auch den Verzicht auf löslichkeitssteigernde Seitenketten ermöglicht, stellt das Spiro-Konzept dar. So besitzt die Verbindung Spiro-PBD **6** eine gegenüber der Verbindung **10** nochmals um 21 °C gesteigerte Glasübergangstemperatur von 163 °C. Die Glasübergangstemperatur des Spiro-TPD (**5b**, R = 3-Methylphenyl) zeigt einen Wert von 115 °C [54], was verglichen mit der Stammverbindung TPD (**7**) eine Steigerung um 55 °C und gegenüber der dendritischen Verbindung m-MTDATA (**8**) nochmals eine Steigerung um 40 °C bedeutet. Auch die spiroverknüpften Oligophenyle zeichnen sich nicht nur durch die hervorragenden Fluoreszenzeigenschaften des Oligophenylsystems sondern auch durch hohe Glastemperaturen von beispielsweise 212 °C im Falle des Spirosexiphenyls (**2**) oder 243 °C im Falle des Spirooctophenyls (**3**) und eine hohe thermische Stabilität aus.

### 3.2 Ladungstransport in organischen Verbindungen

Bedingt durch das Interesse an organischen Materialien zum Einsatz in Xerographiegeräten wurden vor allem seit den 60'er Jahren intensive Untersuchungen bezüglich der Ladungstransportcharakteristiken dieser Materialien durchgeführt. Frühe Untersuchungen wurden vor allem an aromatischen Aminen gemacht, wobei im Vordergrund Studien an Poly(N-vinylcar-

bazol) und seinen Komplexen mit 2,4,7-Trinitrofluorenon [55, 56] durchgeführt wurden. Eine wichtige Erkenntnis, die hierbei gewonnen wurde war, dass das Polymergrundgerüst des PVK nicht am Ladungstransport beteiligt ist [57], sondern die Ladungen über einzelne Carbazoleinheiten via eines sogenannten „Hopping-Prozesses“ weitergeleitet werden, wobei es keine Rolle spielt, ob die Carbazoleinheiten fester Bestandteil der Polymerkette sind, oder sich als Dotierung in einer Polymermatrix befinden.

Weitere gut untersuchte Systeme sind TPD (7) in Matrices von Bisphenol-A-polycarbonat [58] oder Poly(N-vinylcarbazol) [59]. Die Untersuchung solcher Systeme, in denen die aktive Komponente in einen Polymerhost eingemischt wird, ermöglicht auf einfache Weise die Bestimmung der Abhängigkeit des Ladungstransportes von der Konzentration der aktiven Spezies und damit vom Abstand der „Hopping“-Plätze.

Tatsächlich gilt es heute als gesichert, dass Ladungstransport in organischen Verbindungen als eine durch das angelegte elektrische Feld initiierte Kette von Redoxprozessen angesehen werden kann. Ein einzelner „Hopping“-Schritt besteht im Falle des Lochtransportes aus der Übertragung eines Elektrons von einem Neutramolekül auf ein benachbartes Radikalkation, was sich in der Summe als Bewegung von positiver Ladung äußert. Im Falle des Elektronentransportes findet der Ladungsaustausch zwischen einem Radikalanion und einem benachbarten Neutramolekül statt. Lochtransportmaterialien müssen daher in ihrem Neutralzustand eine ausgeprägte Donorcharakteristik besitzen, Elektronentransportmaterialien hingegen eine Akzeptorcharakteristik.

Zur Beschreibung der Abhängigkeiten zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit und äußeren Größen, wie dem angelegten elektrischen Feld und der Temperatur, wurden zahlreiche Modelle entwickelt [60]. Der Poole Frenkel Effekt beschreibt die Verringerung der Ionisierungsenergie einer Ladungstransportstelle in einem von außen angelegten elektrischen Feld. Für den eindimensionalen Fall ergibt sich hierbei eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Wurzel des elektrischen Feldes.

Während die von Poole-Frenkel vorhergesagte Feldabhängigkeit der Beweglichkeit tatsächlich oftmals beobachtet werden kann, hat doch dieses Modell in jüngerer Zeit an Bedeutung verloren. Der Grund hierfür ist, dass die nach diesem Modell vorhergesagten absoluten Größen der Beweglichkeiten für viele Materialien zu niedrig sind. Auch kann nicht erklärt werden, warum bei manchen Materialien die Beweglichkeit mit zunehmendem elektrischen Feld abnimmt.

Von Bagley [61] wurde ein Modell vorgeschlagen, welches auf der Annahme basiert, dass Ladungstransport zwischen zwei Zentren durch Hopping über unterschiedliche Barrieren von-statten geht. Hierbei sollen alle Ladungstransportstellen durch den gleichen Abstand voneinander entfernt sein und die Höhe der Energiebarrieren durch einen Mittelwert beschrieben werden. Dieses Modell führt zu einer starken Feldabhängigkeit der Beweglichkeit für hohe Feldstärken, und einer weitgehenden Feldunabhängigkeit der Beweglichkeit für niedrige Feldstärken. Ein ähnliches Modell, in welchem der Ladungstransport zwischen neutralen und geladenen Molekülen durch Tunnelprozesse beschrieben wird, und auch mit einer Aktivierungsenergie behaftet ist, wurde von Seki [62] entwickelt. Während in diesem Modell die Aktivierungsbarriere für beide Sprungrichtungen als gleich angesehen wird, enthält das Modell von Facci und Stolka [63] die Möglichkeit hier unterschiedliche Werte anzusetzen. Auch diese Modelle führen zu einer starken Feldabhängigkeit der Beweglichkeit für hohe Feldstärken, und einer weitgehenden Feldunabhängigkeit der Beweglichkeit für niedrige Feldstärken.

Das hauptsächliche Problem dieser Modelle besteht jedoch darin, dass sie nicht in der Lage sind, die experimentell ermittelten Temperatur- und Feldabhängigkeiten der Beweglichkeit richtig wiederzugeben. Die für niedrige Feldstärken vorhergesagten feldunabhängigen Beweglichkeiten werden im Experiment selten beobachtet. Eine weitere Beschränkung besteht darin, dass auch diese Modelle nicht in der Lage sind, eine bisweilen beobachtete abnehmende Beweglichkeit bei zunehmender Feldstärke zu erklären.

Das heute wohl am meisten herangezogene Modell zur Interpretation von Messergebnissen der Leitfähigkeit organischer Materialien ist der von Bässler entwickelte sogenannte „Disorder“-Formalismus [64]. Bedingt durch die fehlende Fernordnung in Polymeren wie auch in niedermolekularen amorphen Verbindungen befinden sich die für den Ladungstransport aktiven Stellen in chemisch unterschiedlichen Umgebungen, die sich statistisch beschreiben lassen. Dies bedeutet, dass sowohl die Energien der aktiven Stellen als auch deren Abstände voneinander einer Verteilungsfunktion unterliegen.

Nach einer fundamentalen Annahme der Bässlerschen Theorie kann die Verteilung der Energien der Ladungstransportstellen durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden [65]. Diese Annahme basiert auf der Beobachtung, dass die Absorptionsspektren vieler Polymere und organischer Gläser verbreitert sind und ein Gauß-Profil aufweisen. Die energetische Verteilung kann auf unterschiedliche intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückgeführt werden und wird auch als „diagonal disorder“ bezeichnet. Nach dem Bässlerschen

Formalismus kann ein Ladungsträger alle diejenigen Plätze in seiner Umgebung einnehmen, die eine geringere Energie aufweisen. Die Einwirkung eines elektrischen Feldes äußert sich in einer Erhöhung der Energie des Ladungsträgers, womit die Besetzung energetisch höher liegender Positionen ermöglicht wird. Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von dem elektrischen Feld kann somit dadurch erklärt werden, dass ein Ladungsträger bei angelegtem Feld mehr Akzeptor- oder Donorstellen in seiner Umgebung erreichen kann.

Die räumliche Verteilung der Ladungstransportstellen wird als „off-diagonal-disorder“ bezeichnet. Der Ladungstransport zwischen zwei Positionen wird durch die Überlappung der Wellenfunktionen beeinflusst, welche mit zunehmendem Abstand abnimmt. Durch Monte-Carlo-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die durch die „off-diagonal-disorder“ gegebene Fluktuation der Ladungstransportstellen die Beweglichkeit erhöht, da es so für einen Ladungsträger schnellere Diffusionswege zu einer Donor- oder Akzeptorstelle gibt. Sowohl die energetische (diagonal) als auch die positionelle (off-diagonal) Verteilung wirken unabhängig voneinander.

Die von der Bässlerschen Theorie vorhergesagte Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Temperatur und der Feldstärke:

$$\log \mu \propto \frac{1}{T^2}$$
$$\log \mu \propto \sqrt{E}$$

deckt sich mit den Messergebnissen an einer Vielzahl von Systemen, wobei eine genaue Anpassung durch die Wahl der die energetische und positionelle Verteilung beschreibenden Parameter vorgenommen werden kann.

### 3.3 Photolumineszenz organischer Verbindungen

Der Begriff Lumineszenz bezeichnet die Energieabgabe eines angeregten Zustandes durch Emission von Photonen, also Ausstrahlung von Licht, unabhängig davon, wie zuvor der angeregte Zustand erzeugt wurde. Im Spezialfall der Photolumineszenz erfolgt die elektronische Anregung von Molekülen durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen aus dem Bereich des ultravioletten oder sichtbaren Lichtes. Bei der Elektrolumineszenz hingegen wird die zur Anregung des Moleküls benötigte Energie durch ein äußeres elektrisches Feld bereitgestellt. Obwohl der Ursprung des angeregten Zustandes somit grundsätzlich verschieden ist, hat dieses dennoch keinen Einfluss auf sein weiteres Verhalten. Aus diesem Grunde lassen



sich vielfältige Informationen über die Verwendbarkeit einer organischen Verbindung als Emittermaterial in der Elektrolumineszenz bereits durch das Studium ihrer Photolumineszenzeigenschaften in Lösung und im Festkörper gewinnen.

### 3.3.1 Absorption

Durch Absorption von Licht kann ein Elektron eines Moleküls aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) angehoben werden. Das Molekül geht dabei vom Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand über. Voraussetzung hierfür ist, dass die Frequenz der eingestrahnten Photonen genau der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand  $i$  und dem angeregten Zustand  $k$  entspricht:

$$\Delta E = h\nu = E_k - E_i$$

Weiterhin tritt eine Absorption nur dann ein, wenn das mit der elektrischen Feldkomponente des Lichtes wechselwirkende Übergangsmoment

$$\bar{R}_{k \rightarrow i} = \langle \Psi_k | \mu | \Psi_i \rangle$$

einen von Null verschiedenen Wert annimmt. Das Übergangsmoment ist eine nur quantenmechanisch erfassbare Größe und kennzeichnet das transiente Dipolmoment des Moleküls beim Übergang von dem durch die Wellenfunktion  $\Psi_i$  beschriebenen Grundzustand in den durch die Wellenfunktion  $\Psi_k$  beschriebenen angeregten Zustand.  $\mu$  ist der Operator des elektrischen Dipolmomentes [66].

Die Absorption von Licht durch Moleküle führt zu einer Schwächung der ursprünglich eingestrahnten Lichtintensität  $I_0$  auf die Intensität  $I$ . Dies wird durch das Lambert-Beersche Gesetz quantitativ erfasst.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die dimensionslose Größe  $E$  wird als Extinktion der Probe bezeichnet;  $\epsilon$  als molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient. Dieser hängt sowohl von der Art des Moleküls als auch von der Frequenz des eingestrahnten Lichtes ab. Da die Schichtdicke im allgemeinen in cm, die Konzentration hingegen in mol/L angegeben wird, ist die Einheit von  $\epsilon$   $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Absorptionsbanden von Molekülen in Lösung oder als Festkörper treten nicht als scharfe Signale auf sondern erstrecken sich in der Regel über einen gewissen Frequenzbereich, da die elektronische Anregung von einer Anregung von Schwingungs- und Rotationszuständen begleitet ist. Dies kann durch das Frank-Condon Prinzip erklärt werden (Abb. 9).

Im ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  besitzt ein Molekül infolge der Verschiebung von Elektronen aus bindenden oder nichtbindenden in antibindende Orbitale eine vom Grundzustand  $S_0$  verschiedene Geometrie. Der elektronische Übergang geht innerhalb einer Zeit von nur  $10^{-15}$  s vonstatten. Die viel schwereren Kerne können hierauf nicht schnell genug reagieren, daher findet der vertikale Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes in einen angeregten Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustandes mit der größten Intensität statt. Elektronische Übergänge in die sich oberhalb und unterhalb dieses Schwingungszustandes befindlichen Zustände gehen mit einer geringeren Intensität vonstatten.

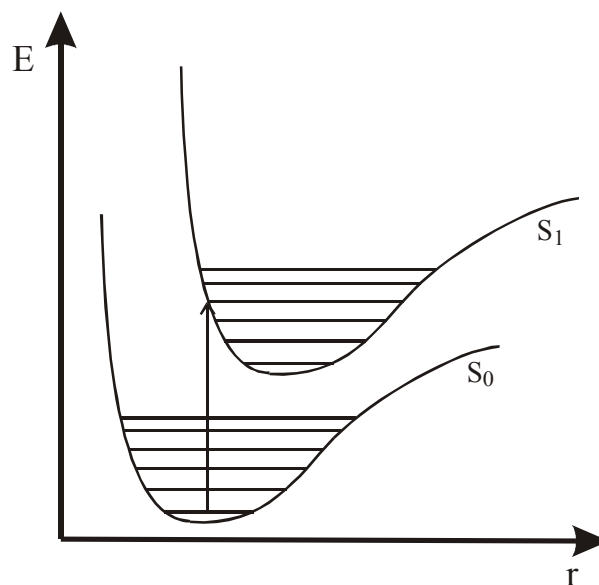


Abb. 9. Schematische Darstellung des Frank-Condon Prinzips (nach [66]).

Die Intensität eines Elektronenüberganges ist daher nur unvollständig charakterisiert, wenn der Extinktionskoeffizient nur für eine bestimmte Frequenz angegeben wird. Man definiert daher einen integralen Absorptionskoeffizienten als Summe der Absorptionskoeffizienten für alle von einer Bande überdeckten Frequenzen.

$$A = \int \epsilon(\nu) d\nu$$

Der integrale Absorptionskoeffizient ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes. Dieser Zusammenhang ermöglicht die Berechnung von Elektronenübergängen, wenn die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand bekannt sind [66].

Die Bedingung, dass das Übergangsmoment bei der elektronischen Anregung einen von Null verschiedenen Wert annehmen muss, ermöglicht die Unterteilung von Elektronenübergängen in sogenannte erlaubte und verbotene Übergänge. Der Maximalwert des molaren Extink-

tionskoeffizienten als Maß für die Intensität eines Elektronenüberganges nimmt bei intensiven erlaubten Übergängen Werte von  $10^4 - 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  an. Für verbotene Übergänge hingegen können nur maximale Werte im Bereich von  $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  registriert werden. Die Entscheidung, ob ein Elektronenübergang erlaubt oder verboten ist kann anhand von sogenannten Auswahlregeln getroffen werden.

Die Bedingung, dass sich bei einem elektronischen Übergang der Gesamtspin und damit die Multiplizität  $M = 2S+1$  nicht ändern darf, wird durch das sogenannte Spin-Verbot festgelegt. Dies hat zur Folge, dass Übergänge nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erlaubt sind, beispielsweise vom Singulett-Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Singulettzustand  $S_1$ . Weitere wichtige Übergangverbote sind das „Symmetrieverbot“ und das „Überlappungsverbot“. Das Symmetrieverbot, welches auch als Auswahlregel von Laporte für zentral-symmetrische Komplexe oder Atome bekannt ist, besagt, dass nur solche Übergänge erlaubt sind, bei denen sich die Parität ändert. Die Parität eines Elektronenzustandes ist gerade, wenn die Wellenfunktion ihr Vorzeichen bei Spiegelung am Inversionszentrum nicht ändert. Das Überlappungsverbot tritt dann in Kraft, wenn das Überlappungsintegral der bei einem Elektronenübergang beteiligten Orbitale sehr klein ist.

### 3.3.2 Monomolekulare Deaktivierungsprozesse angeregter Zustände

Ein elektronisch angeregter Zustand kann seine Energie auf verschiedenen Wegen wieder abgeben. Ein wichtiges Klassifikationskriterium ist zum einen, ob es sich bei der Energieabgabe um einen strahlungslosen oder strahlenden Prozess handelt. Weiterhin wird zwischen monomolekularen und bimolekularen Deaktivierungsprozessen unterschieden. Die monomolekularen Deaktivierungsprozesse lassen sich in anschaulicher Weise anhand des in Abb. 10 gezeigten Jablonski Diagramms diskutieren.

In diesem sind der Singulett-Grundzustand  $S_0$  sowie die angeregten Singulett- und Triplettzustände  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$  und  $T_2$  mit den zugehörigen Schwingungszuständen schematisch dargestellt. Die Rotationsniveaus sind der Übersichtlichkeit wegen nicht explizit aufgeführt. Durch Absorption eines Lichtquants geeigneter Wellenlänge gelangt ein Molekül aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes  $S_0$  in einen schwingungsangeregten Zustand des ersten angeregten Elektronenzustandes  $S_1$ . Die Schwingungsrelaxation zum Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Elektronenzustandes erfolgt vor allem in Lösung meist sehr rasch durch Stöße, wobei die Energie in Form von Wärme an die Umge-

bung abgegeben wird. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{VR}$  der Schwingungsrelaxation besitzt einen Wert in der Größenordnung von  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  [67].

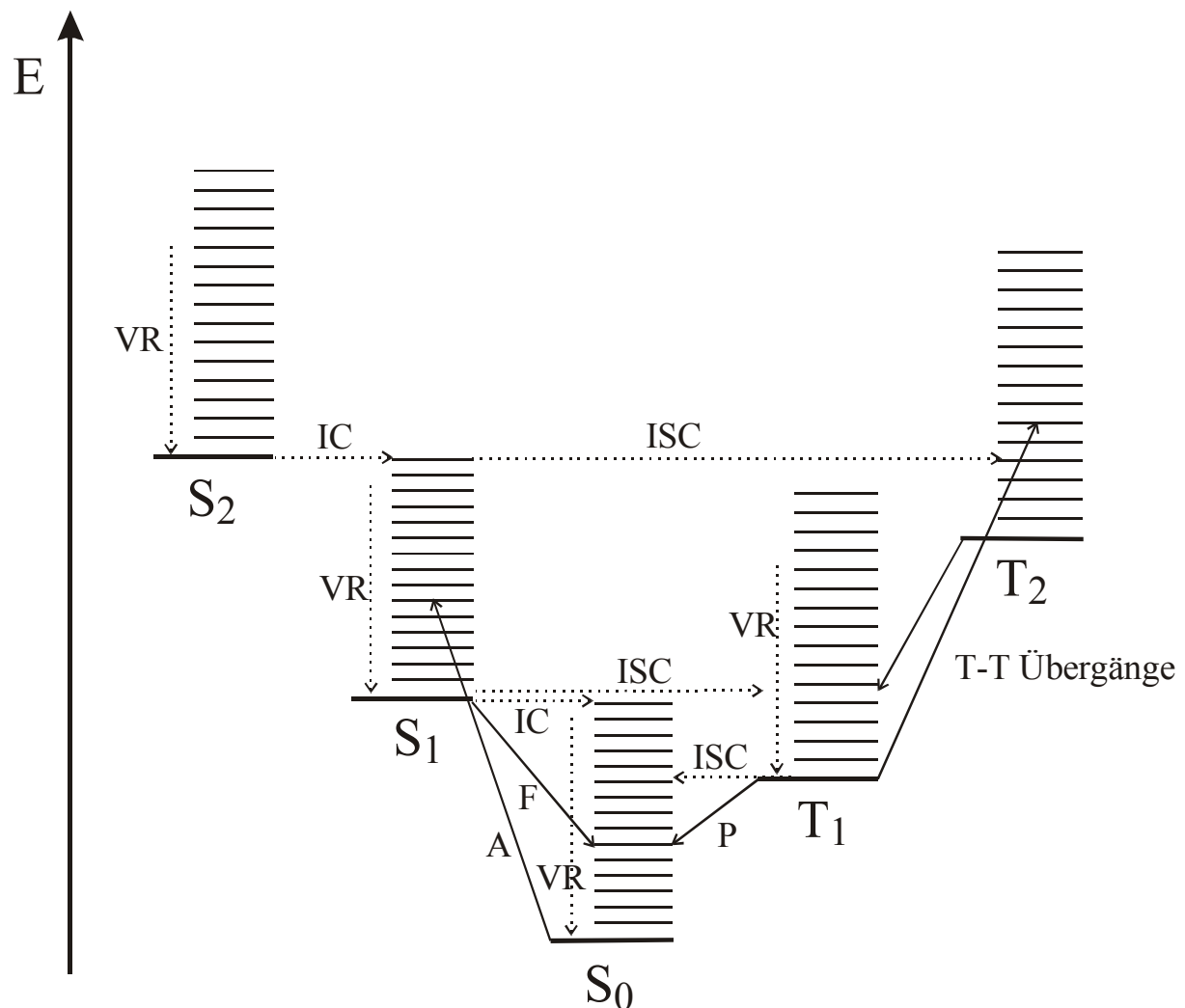


Abb. 10 Jablonski-Diagramm der unterschiedlichen monomolekularen Deaktivierungsprozesse. (gestrichelte Übergänge: strahlungslose Prozesse, durchgezogene Übergänge: strahlende Prozesse; A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, IC = innere Umwandlung, ISC = Interkombinationsübergänge, VR = Schwingungsrelaxation) (nach [68]).

Das sich im schwingungsfreien  $S_1$ -Zustand befindliche Molekül kann nun durch Fluoreszenz unter Aussendung von Strahlung in den Grundzustand zurückkehren oder in einem Interkombinationsübergang (intersystem crossing, ISC) in den ersten angeregten Triplettzustand  $T_1$  gelangen, von welchem durch Phosphoreszenz der Grundzustand  $S_0$  erreicht werden kann. Ebenso ist ein direkter Übergang des Moleküls vom Grundzustand des ersten angeregten Elektronenzustandes  $S_1$  in einen schwingungsangeregten Zustand des Grundzustandes  $S_0$  möglich. Dieser Vorgang wird als innere Umwandlung (internal conversion, IC) bezeichnet. Da im folgenden die überschüssige Schwingungsenergie wiederum durch Schwingungs-

relaxation an die Umgebung abgegeben wird, erfolgt bei diesem Prozess die Energieabgabe insgesamt strahlungslos.

Welcher Prozess des Energieabbaus vorherrschend ist, wird durch die Verhältnisse der Geschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge bestimmt, welche sowohl von der Molekülstruktur als auch von der molekularen Umgebung abhängen.

### 3.3.2.1 Fluoreszenz

Unter Fluoreszenz versteht man den ohne Spinumkehr verlaufenden Übergang eines schwingungsrelaxierten elektronisch angeregten Zustandes in den elektronischen Grundzustand, wobei die überschüssige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung an die Umgebung abgeführt wird. Da die Fluoreszenz einen spinerlaubten Prozess darstellt, ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_F$ , welche die Geschwindigkeit des fluoreszierenden Zerfalls des  $S_1$  Zustandes charakterisiert, sehr groß und besitzt Werte von  $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Eine wichtige Größe zur quantitativen Erfassung der Fluoreszenz ist die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F$ . Sie ist definiert als der Quotient aus der Zahl der Moleküle  $n_F$ , die unter Ausstrahlung von Strahlung relaxieren und der Zahl der absorbierten Lichtquanten  $n_Q$ .

$$\Phi_F = \frac{n_F}{n_Q}$$

Ebenso wie bei der Absorption besitzt auch bei der Fluoreszenz der vertikale Übergang zwischen den Zuständen  $S_1$  und  $S_0$  die größte Intensität. Das Fluoreszenzspektrum tritt im allgemeinen mit einer bathochromen Verschiebung, verglichen mit dem Absorptionsspektrum, auf. Diese Verschiebung des Emissionsmaximums gegenüber dem Absorptionsmaximum wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Sie ist um so größer, je größer der Unterschied in der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes und des angeregten Zustandes ist.

Vor allem bei starren Molekülen unterscheiden sich die Gleichgewichtsgeometrie und die Elektronenstruktur des Grund- und des ersten angeregten Zustandes oft nur sehr geringfügig. Hier bildet das Fluoreszenzspektrum häufig das Spiegelbild des Absorptionsspektrums. Diese Symmetrie kann darauf zurückgeführt werden, dass die Schwingungszustände des angeregten Zustandes, die für die Feinstruktur des Absorptionsspektrums verantwortlich sind, und die Schwingungszustände des Grundzustandes, die in der Fluoreszenzbande auftreten, sehr ähnlich, und dass auch die Intensitätsverteilung der Absorption und der Emission vergleichbar sind. Dies ist beispielsweise bei der Verbindung Perylen der Fall. Im Biphenyl hingegen können sich die beiden Phenylringe um die zentrale Bindung verdrehen. Im relaxierten

angeregten Zustand ist die Verdrillung weniger stark als im Grundzustand. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum unterscheiden sich daher stark und eine Schwingungsfeinstruktur wird nur im Emissionsspektrum beobachtet [68].

Neben der Struktur hat auch die Umgebung einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften einer Verbindung. Abhängig von der Lösungsmittelpolarität kann vor allem bei Verbindungen, die Donor- und Akzeptorgruppen in ihrem chromophoren System enthalten, oftmals eine sogenannte duale Fluoreszenz beobachtet werden. Das am längsten bekannte Beispiel hierfür stellt das *p*-Dimethylaminobenzonitril dar. In dieser Verbindung, in der die Amin-Gruppe als Donor und die Benzonitrilfunktion als Akzeptor fungiert, existiert neben nahezu unpolaren angeregten Zuständen ein weiterer angeregter Zustand, der sich durch ein extrem großes Dipolmoment von 12 D auszeichnet [69]. Bei diesem handelt es sich um einen ladungstrennten Zustand, in welchem die innermolekulare Ladungsübertragung durch eine Verdrillung zwischen dem Amin-Donor und der Akzeptorfunktion stabilisiert wird. Dieser Zustand wird daher auch als TICT-Zustand (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*) bezeichnet [70].

Während in unpolaren Lösungsmitteln Fluoreszenz von nicht-ladungstrennten angeregten Zuständen beobachtet wird, tritt in polaren Lösungsmitteln eine starke Stabilisierung des TICT-Zustandes ein, so dass er der tiefste angeregte Zustand wird und Fluoreszenz überwiegend aus diesem Zustand erfolgt. Die Emissionsbanden von TICT-Zuständen werden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels rotverschoben. Infolge der Ladungstrennung und Verdrillung innerhalb des Moleküls ist die natürliche Lebensdauer von TICT-Zuständen im allgemeinen groß. Dies hat zur Folge, dass der Zerfall dieses Zustandes durch Fluoreszenz oftmals durch strahlungslose Deaktivierungsprozesse in den Hintergrund gedrängt wird.

### 3.3.2.2 Phosphoreszenz

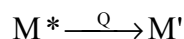
Der Begriff Phosphoreszenz bezeichnet den Prozess eines Übergangs aus dem thermisch äquilibrierten ersten angeregten Triplettzustand  $T_1$  in einen angeregten Schwingungszustand des Singulett-Grundzustand  $S_0$ . Da es sich hierbei um einen spinverbotenen Prozess handelt, ist das Übergangsmoment klein und die natürliche Lebensdauer des  $T_1$  Zustandes daher groß. Die Phosphoreszenz besitzt somit eine deutlich längere Abklingzeit als die Fluoreszenz. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_p$ , welche die Geschwindigkeit des phosphoreszierenden Zerfalles des Triplettzustandes beschreibt, besitzt Werte zwischen  $10^4$  und  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  [68]. Infolge der langen natürlichen Lebensdauer des Triplettzustandes kann die Deaktivierung durch

strahlungslose Prozesse (innere Umwandlung) jedoch oftmals gegenüber der Phosphoreszenz vorherrschend werden.

Phosphoreszenz kann nur dann eintreten, wenn das Molekül zuvor einen Übergang von dem Singulettssystem in das Triplettssystem vollzogen hat. Der Übergang aus dem ersten angeregten Singulettzustand  $S_1$  in den ersten angeregten Triplettzustand  $T_1$  wird als Interkombinationsübergang bezeichnet. Ein solcher Übergang ist möglich, wenn sich die Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände überschneiden und das Spin-Verbot durch Spin-Bahn Kopplung teilweise aufgehoben wird. Unter Spin-Bahn Kopplung versteht man die Wechselwirkung zwischen dem Spin-Drehimpuls eines Elektrons und seinem Bahn-Drehimpuls. Da diese Wechselwirkung stark mit der Kernladungszahl  $Z$  zunimmt, wird der  $S_1$ - $T_1$ -Übergang vor allem durch die Anwesenheit von schweren Atomen im Molekül begünstigt, man spricht daher auch von einem Schweratomeffekt.

### 3.3.3 Bimolekulare Deaktivierungsprozesse angeregter Zustände

Bimolekulare Mechanismen der Deaktivierung spielen neben den monomolekularen Mechanismen der Emission oder der strahlungslosen Deaktivierung eine bedeutende Rolle. Da bei diesen Prozessen die Anregungsenergie von einem Molekül auf ein anderes übertragen wird, handelt es sich allgemein um Anregungslöschung, wobei die Unterdrückung der Emission durch Energietransferprozesse speziell als Strahlungslöschung bezeichnet wird. Die Strahlungslöschung oder auch Fluoreszenzlöschung ist ein sehr weit verbreitetes Phänomen mit vielen verschiedenen Mechanismen. Sämtliche chemischen Reaktionen, die unter der Beteiligung von angeregten Zuständen ablaufen, können als Löschprozesse angesehen werden und werden unter dem Begriff der Photochemie zusammengefasst. Hingegen können photo-physikalische Löschprozesse, die nicht zu neuen chemischen Verbindungen führen, allgemein durch die Gleichung



beschrieben werden, wobei  $M'$  der Grundzustand oder ein anderer angeregter Zustand des angeregten Zustandes ( $M^*$ ) von  $M$  ist. Abhängig davon, ob es sich bei dem als Löscher wirkenden Molekül  $Q$  ebenfalls um ein Molekül  $M$  oder ein anderes Molekül handelt, spricht man von Selbstlöschung (Konzentrationslöschung) und Löschung durch Fremdmoleküle  $Q$ .

Die bimolekulare Deaktivierung kann – abgesehen von Energieübertragungsmechanismen mit großer Reichweite – entweder über einen Begegnungskomplex  $M^* \cdots Q$  oder über ein Exciplex  $(MQ)^*$  bzw. Excimer  $(MM)^*$  verlaufen. Hierbei dient die Bindungsenergie als Unter-

scheidungskriterium. Das Vorliegen eines Exciplexes oder Excimeres wird dann angenommen, wenn der Betrag der Bindungsenergie größer als die mittlere kinetische Energie  $(3/2)kT$  ist [68].

### 3.3.3.1 Excimere

Fluoreszierende Stoffe in Lösung zeigen bei ansteigender Konzentration häufig eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute. Dieses Verhalten wird als Selbstlöschung oder Konzentrationsquenching bezeichnet. Verantwortlich hierfür ist oftmals die Bildung von Komplexen, die sich in der Regel aus je einem Molekül im elektronischen Grundzustand und im angeregten Zustand bilden. Diese Komplexe werden als Excimere (Excited Dimers) bezeichnet. Obwohl ein System aus zwei getrennten Molekülen  $M + M$  im Grundzustand eine abstoßende Wechselwirkung aufweist, kann sich diese im Fall der Anregung eines Moleküls in eine stabilisierende Wechselwirkung wandeln. Das Excimer nimmt dann auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes ein relatives Minimum ein. Die Fluoreszenz von Excimeren ist bedingt durch den Energiegewinn der Wechselwirkung bathochrom verschoben und im allgemeinen durch eine breite Bande ohne Schwingungsfinestruktur charakterisiert, da der Übergang in einen nicht gebundenen Grundzustand führt.

Ein Beispiel, an dem sich die Bildung von Excimeren sehr gut beobachten lässt, ist die Verbindung Pyren [71]. Diese zeigt bei einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l in Ethanol ein strukturiertes Fluoreszenzspektrum mit einem Maximum bei etwa 400 nm. Wird die Konzentration auf  $10^{-2}$  mol/l erhöht, kann das Auftreten einer breiten, strukturlosen Bande bei 450 nm beobachtet werden, wobei die Intensität der ursprünglichen Fluoreszenzbande stark abnimmt. Im Kristall tritt die Excimerenbande ausschließlich auf.

### 3.3.3.2 Exciplexe

Während Excimere stets aus zwei Molekülen der gleichen Sorte gebildet werden, können auch unterschiedliche Moleküle M und Q Komplexe definierter Stöchiometrie bilden. In dem Fall, dass im Grundzustand eine Stabilisierung auftritt und eine bei den isolierten Molekülen nicht beobachtbare Charge-Transfer Bande registriert werden kann, handelt es sich um einen sogenannten CT- oder Donor-Akzeptor Komplex. Liegt hingegen nur im angeregten Zustand eine deutliche Stabilisierung des Komplexes vor, so wird dieser als Exciplex (Excited Complex) bezeichnet.



Anders als bei den Excimeren übernimmt in einem Exciplex ein Molekül überwiegend die Rolle eines Elektronendonors (D), das andere dient als Elektronenakzeptor (A). Der Charge-Transfer Charakter der Exciplexbindung äußert sich in einer sehr hohen Polarität, die beispielsweise bei Exciplexen aus aromatischen tertiären Aminen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Dipolmomenten von größer 10 D führt [72].

Ebenso wie die Excimere weisen Exciplexe eine bathochrom verschobene Fluoreszenzbande ohne Schwingungsfeinstruktur auf.

### 3.3.4 Designkonzepte für organische Fluoreszenzmaterialien

Ein wesentliches Ziel bei der Entwicklung von Emittiermaterialien für die organische Elektrolumineszenz stellt neben der morphologischen Stabilität der Verbindungen die Gewährleistung einer, insbesondere im unverdünnten festen Zustand, möglichst großen Fluoreszenzquantenausbeute dar.

Zwischen der Quantenausbeute der Fluoreszenz und der Molekülstruktur besteht ein direkter Zusammenhang, da die mit der Fluoreszenz konkurrierenden Prozesse eine starke Strukturabhängigkeit aufweisen.

Stellt die spontane Emission von Strahlung die einzige Möglichkeit für ein Molekül dar, wieder in den Ausgangszustand zurückzukehren, so wird die Zeit, die ein Molekül im Mittel im angeregten Zustand verbleibt, bevor es unter Emission eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehrt, als mittlere natürliche Lebensdauer  $\tau_0$  bezeichnet. Der Kehrwert von  $\tau_0$ , die Geschwindigkeitskonstante oder auch Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission kann über die Gleichung

$$\frac{1}{\tau_0} = A_{1 \rightarrow 0} = \frac{8 \cdot 10^3 \cdot \ln 10 \cdot \pi \cdot n^2 \cdot c \cdot v_{\max}^2}{N_A} \frac{g_0}{g_1} \int \epsilon(v) dv$$

abgeschätzt werden [73]. Hierbei ist  $v_{\max}$  die Wellenzahl des Absorptionsmaximums,  $n$  der Brechungsindex des Mediums,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $g_0$  und  $g_1$  die Entartungen des angeregten und des Grundzustandes. Die Gleichung zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante um so größer, und damit die natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes umso geringer ist, je intensiver der Elektronenübergang ist. Eine geringe natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes bedeutet jedoch, dass die Konkurrenzprozesse der Fluoreszenz an Gewicht verlieren.

Zu den wichtigsten Deaktivierungsprozessen, die der Fluoreszenz entgegenwirken, zählen die strahlungslose Deaktivierung durch innere Umwandlung und die Interkombinationsübergänge, die zu einer Besetzung von Triplett-Zuständen führen [74].

Die strahlungslose Deaktivierung über innere Umwandlung und anschließenden Verlust der Anregungsenergie durch Molekülschwingungen gewinnt an Bedeutung, wenn ein Molekül eine Vielzahl von Freiheitsgraden besitzt, auf die die Anregungsenergie übertragen werden kann. So zeigt Phenolphthalein (**12**) mit seinen frei drehbaren Aryl-Systemen zwar starke Absorption, jedoch keine Fluoreszenz. Durch Einführung einer Sauerstoff-Brücke findet eine Fixierung der Aryl-Systeme statt was zu einer Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute auf einen Wert von 90 % im Fluorescein (**13**) führt. [75].

Neben der strahlungslosen Deaktivierung kann vor allem in Systemen, die frei bewegliche Donor- bzw. Akzeptorgruppen enthalten, die Bildung von TICT-Zuständen erfolgen, die anschließend nichtstrahlend zerfallen. Dies wurde in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität bei zahlreichen als Laserfarbstoffen eingesetzten Coumarin- [76] und Rhodaminderivaten beobachtet [77, 78].

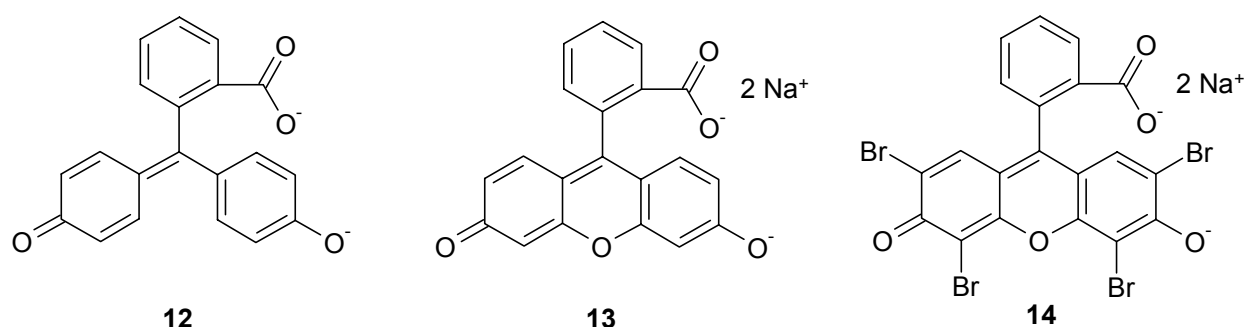


Abb. 11. Strukturformeln der Farbstoffe Phenolphthalein, Fluorescein und Eosin.

Der wichtigste Einfluss, der Interkombinationsübergänge ermöglicht und damit den Verlustweg über die Besetzung von Triplett-Zuständen eröffnet, ist durch die Spin-Bahn Kopplung und damit durch den Schweratomeffekt gegeben. Dies kann sehr deutlich an der Verbindung Eosin beobachtet werden. Während die Triplett-Quantenausbeute von Fluorescein nur einen sehr geringen Wert von 3 % besitzt, steigt diese im Eosin (**14**) auf einen Wert von 76 % [79].

Die Fluoreszenzeigenschaften etlicher niedermolekularer Verbindungen im für die Elektrolumineszenz entscheidenden amorphen Zustand wurden im Vergleich mit den Fluoreszenzeigenschaften von Lösungen und kristallinen Proben der entsprechenden Substanzen von Naito und Egusa eingehend untersucht [80]. Diese Autoren konnten anhand von Messungen

der Fluoreszenzabklingzeiten zeigen, dass strahlungslose Deaktivierungsprozesse gegenüber dem strahlenden Zerfall in amorphen Filmen schneller ablaufen als in Lösung oder im kristallinen Zustand. Auch konnte festgestellt werden, dass die Fluoreszenzquantenausbeuten amorpher Filme im allgemeinen niedriger als die Quantenausbeuten sowohl für Lösungen als auch kristalline Proben sind. So steigt beispielsweise die Quantenausbeute von Spirosexiphenyl (**2**) von 38 % im amorphen Film auf 58 % im vollständig kristallinen Zustand [12].

Zusammenfassend lassen sich folgende Parameter als Bedingungen für eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute formulieren:

- möglichst rigide Molekülstruktur mit ähnlicher Geometrie des Grund- und angeregten Zustandes
- Vermeidung des Einbaus von Schweratomen

### **3.4 Elektrolumineszenz**

#### **3.4.1 Aufbau und Funktionsweise einer Einschicht-OLED**

Eine organische Leuchtdiode besteht im einfachsten Fall des Einschicht-Aufbaues aus einem Substrat, im allgemeinen Glas oder ein durchsichtiges Polymer, auf welchem sich eine dünne Schicht eines durchsichtigen, aber leitfähigen Materiales wie beispielsweise Indium-Zinn-Oxyd (ITO) befindet. Auf dieses Substrat wird ein dünner amorpher Film eines organischen Fluoreszenzfarbstoffes aufgebracht. Bei diesem kann es sich entweder um eine niedermolekulare Verbindung [81-84] oder um ein Polymer [85-87] handeln. Die Applikation der organischen Schicht kann entweder - im Falle der niedermolekularen Verbindungen - durch Aufdampfen oder durch Aufschleudern (Spincoating) geschehen. Den Abschluss bildet eine dünne aufgedampfte Metallschicht als Gegenelektrode. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 12 dargestellt.

Das Anlegen einer Spannung zwischen der oberen Metallelektrode (Kathode) und der transparenten ITO-Schicht (Anode) führt zum Eintreten von Ladungsträgern in die Schicht des organischen Fluoreszenzfarbstoffes. Hierbei werden an der Kathode Elektronen in das LUMO (oder Leitungsband) und an der Anode Löcher in das HOMO (oder Valenzband) des organischen Materiales eingeführt. Unter dem Begriff „Injektion von Löchern“ lässt sich die Entfernung von Elektronen aus dem Valenzband verstehen.

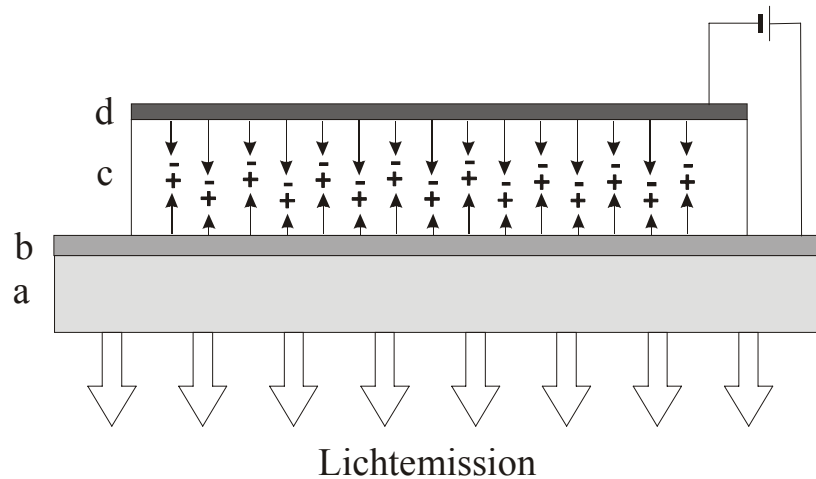


Abb. 12. Aufbau einer Einschicht-OLED (a. transparentes Substrat, b. Anode, c. organische Lumineszenzverbindung, d. Metallkathode).

Die Ladungsinjektion ist in starkem Maße abhängig von der relativen Lage der Energieniveaus der organischen Schicht und der verwendeten Kontaktmetalle. Eine Grundvoraussetzung für eine effiziente Ladungsträgerinjektion besteht darin, dass das Ionisierungspotential der als Kathodenmaterialien verwendeten Metalle möglichst der Energie des LUMO's und die Elektronenaffinität des als Anodenmaterial verwendeten Metalls der Energie des HOMO's entsprechen sollte. Als Kathodenmaterialien werden daher im allgemeinen Metalle verwendet, die eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen, wie beispielsweise Aluminium, Magnesium oder Calcium. Die Austrittsarbeit von ITO und die von Gold, das in Form dünner Schichten statt ITO verwendet werden kann, liegt dementsprechend hoch. Die Einwirkung des elektrischen Feldes führt nun zu einer Wanderung der Ladungsträger innerhalb der organischen Schicht aufeinander zu.

Während der Wanderung der Ladungsträger durch die organische Schicht kann der Fall eintreten, dass sowohl Elektron als auch Loch auf demselben Molekül zusammentreffen. Dieser so entstehende Zustand eines Elektron-Loch-Paares wird auch als Exciton bezeichnet. Dieses Exciton stellt nichts anderes dar als ein Molekül in einem angeregten Zustand. Während jedoch die Bildung von angeregten Zuständen durch Absorption von Strahlung entsprechend der Auswahlregel des Spin-Verbotes stets zu Singulett-Zuständen führt, ist die Bildung von Singulett-Excitonen im Falle der Elektrolumineszenz allein durch die Spin-Statistik gegeben. Das Verhältnis von möglichen Singulett- zu Triplett-Zuständen beträgt 1:3, und die Bildungswahrscheinlichkeit eines Singulett-Excitons daher nur maximal 25%.

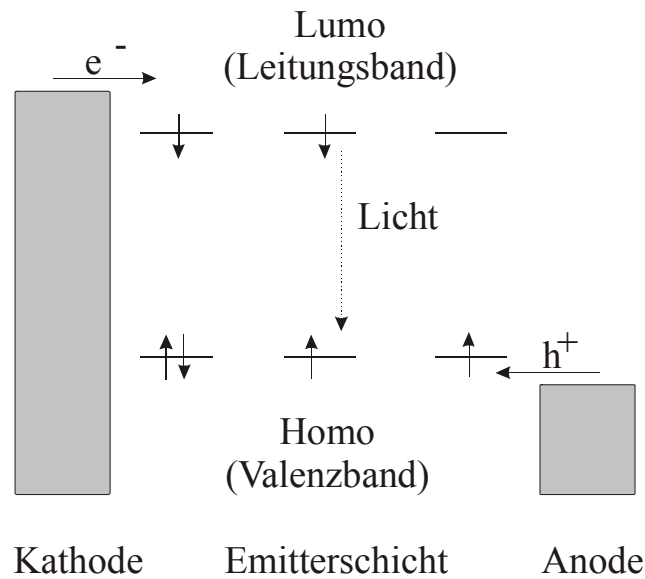


Abb. 13. Funktionsschema einer organischen Einschicht-LED.

Ein Singulett-Exciton kann sowohl strahlungslos als auch unter Aussendung von Strahlung zerfallen, wobei analog den Verhältnissen bei der Photolumineszenz der direkte Zerfall durch Fluoreszenz als auch der Übergang in einen Triplett-Zustand mit anschließender Phosphoreszenz möglich sind. Die Farbe des emittierten Lichtes einer OLED ist nur von der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand abhängig und entspricht im allgemeinen dem Photolumineszenzspektrum des eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffes.

### 3.4.2 Kenngrößen organischer LED's

Organische Leuchtdioden werden durch einen Satz unterschiedlicher Kenngrößen charakterisiert [88-90]. Die externe Quanteneffizienz  $\eta_{\text{ext}}$  der Elektrolumineszenz beschreibt das Verhältnis der außen messbaren Zahl emittierter Photonen zur Zahl der injizierten Elektronen. Bedingt durch Lichtbrechungseffekte in einem Bauteil wird jedoch nicht jedes durch den strahlenden Zerfall eines Excitons entstehende Photon auch nach außen ausgekoppelt. Die interne Quanteneffizienz der EL,  $\eta_{\text{int}}$ , welche sich auf die Zahl der im Inneren des Bauteiles freiwerdenden Photonen bezieht, unterscheidet sich von der externen Quanteneffizienz um den Faktor  $2n^2$  mit dem Brechungsindex  $n$  der organischen Schicht [91].

$$\eta_{\text{int}} = 2n^2\eta_{\text{ext}}$$

In die interne Quanteneffizienz gehen als entscheidende Größen die Fluoreszenzquantenausbeute des verwendeten Farbstoffes  $\phi_{\text{F}}$ , der Ladungsinjektionsfaktor  $\gamma$  und die Singulett-Exciton-Bildungswahrscheinlichkeit  $\eta_{\text{exci}}$  ein [92]. Der Ladungsinjektionsfaktor beschreibt

hierbei das Verhältnis zwischen der Zahl der gebildeten Elektron-Loch-Paare und der Zahl der injizierten Ladungen. Die Bildungswahrscheinlichkeit eines Singulett-Excitons ist, wie bereits erläutert, von der Spinstatistik abhängig und liegt stets unter 25 %.

$$\eta_{\text{int}} = \gamma_{\text{exci}} \phi_{\text{F}}$$

Die Energieeffizienz  $\eta_{\text{pow}}$  beschreibt das Verhältnis der Energie des emittierten Lichtes zur eingespeisten elektrischen Energie und ergibt sich aus der externen Quanteneffizienz, der Strahlungsenergie und der angelegten Betriebsspannung.

$$\eta_{\text{pow}} = \eta_{\text{ext}} \frac{h\nu}{eU}$$

Die Leuchteffizienz, welche in Lumen/Watt (lm/W) angegeben wird, kann aus der Energieeffizienz durch Multiplikation mit der Augensensitivitätskurve erhalten werden, wobei letztere die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des menschlichen Auges von der Lichtfrequenz berücksichtigt. Die Leuchtdichte  $L$  ist definiert als Quotient der Lichtstärke und der leuchtenden Fläche, die Angabe erfolgt in  $\text{cd}/\text{m}^2$ .

### 3.4.3 Aufbau mehrschichtiger LED's

Ein entscheidender Unterschied zwischen einer anorganischen Leuchtdiode und dem gezeigten Aufbau einer organischen Einschicht-LED besteht darin, dass letztere keinen intrinsischen pn-Übergang und daher keine eingebaute Potentialbarriere besitzt [92]. Da in der Regel die Lochbeweglichkeit in einem gegebenen organischen Material größer ist als die Elektronenbeweglichkeit, ergibt sich eine ungleichmäßige Ladungsverteilung innerhalb der organischen Schicht [93]. Die an der Kathode eintretenden Elektronen legen pro Zeiteinheit in der Schicht einen kürzeren Weg zurück als die an der Anode injizierten Löcher. Hierdurch wird zum einen ein Großteil der in die organische Schicht eingebrachten Löcher einfach nur durch das Bauteil hindurch transportiert, was zu Ohmschen Verlusten und damit der Erhitzung der Schicht, nicht aber zur Emission von Licht führt. Zum anderen liegt die Rekombinationszone der Ladungsträger und damit die Bildung der Excitonen sehr nahe an der Grenzfläche zur Metallkathode. Dies ist jedoch nicht erwünscht, da die Metalloberfläche den strahlungslosen Zerfall der Excitonen durch Energietransfer oder andere Quenchprozesse erleichtert, was zu einer Verminderung der Effizienzdaten des Bauteils führt [94, 95].

Eine Möglichkeit diese Schwierigkeiten zu umgehen, besteht in dem Aufbau mehrschichtiger Strukturen, in denen der Ladungstransport und die Exciton-Bildung mit anschließender Emis-

sion auf unterschiedliche Substanzschichten verteilt werden. Eine Zweischicht-Struktur besteht im wesentlichen aus einer lochleitenden und einer elektronenleitenden Transportschicht, wobei eine der beiden Schichten gleichzeitig die Funktion des Emitters übernimmt.

Die Rekombination der Ladungsträger findet in einem solchen Bauelement nahe oder innerhalb der Grenzfläche der beiden Schichten statt und wird hierdurch von der Kathode entfernt, was die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Zerfalls der Excitonen vermindert.

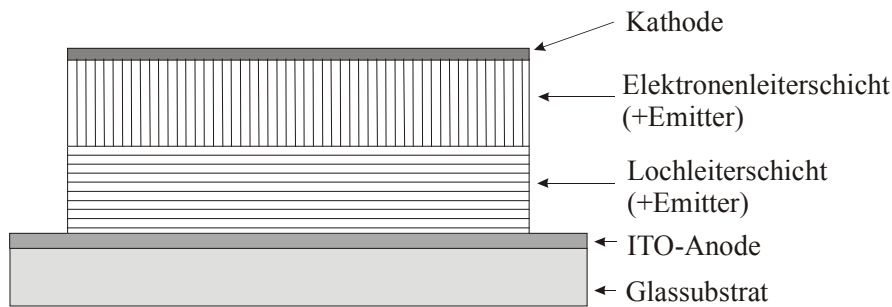


Abb. 14. Aufbau einer Zweischicht-OLED. Die Funktion des Emitters wird entweder von der Ladungstransport oder der Elektronentransportschicht übernommen.

Gleichzeitig fungiert die Elektronentransportschicht vielfach als Lochblockierschicht. Liegt nämlich die Energie des HOMO's oder Valenzbandes der Elektronentransportverbindung unterhalb der Energie des HOMO's der Lochtransportverbindung, so können die Löcher an der Grenzfläche nicht in die Elektronentransportschicht eindringen und akkumulieren somit an der Grenzfläche. Die erhöhte Lochkonzentration wiederum führt zu einer positiven Raumladung, die die Injektion der Elektronen in der Elektronentransportschicht erleichtert und die Wahrscheinlichkeit der Elektron-Loch Rekombination erhöht. Dies ist schematisch in dem Banddiagramm in Abb. 15 gezeigt.

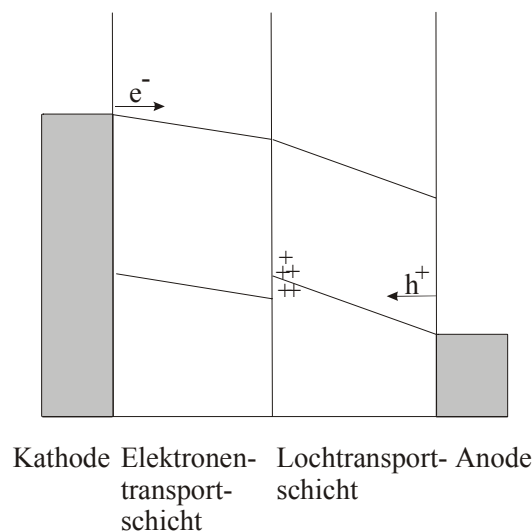


Abb. 15. Banddiagramm einer Zweischicht-OLED.

Wird die Emissionsschicht von den Ladungstransportschichten nochmals räumlich getrennt, so erhält man eine Dreischicht-OLED [6]. Die Bildung der Excitonen findet hier in der Farbstoffschicht zwischen Lochtransport und Elektronentransportschicht statt. Die Dicke der Emissionsschicht kann hierbei bis auf wenige Nanometer reduziert werden [96]. In einem solchen Bauteil können alle drei Schichten bezüglich der Effizienz des Ladungstransportes oder der Emission unabhängig voneinander optimiert werden.

#### **3.4.4 OLED's mit bipolaren Transportschichten**

Eine andere Möglichkeit, eine ausgeglichene Ladungsträgerbilanz und Ladungsträgermobilität innerhalb einer OLED zu gewährleisten, besteht in der Verwendung sogenannter bipolarer Transportschichten. Tatsächlich kann gerade die Grenzschicht, welche in mehrschichtigen OLED's für eine Verbesserung der Effizienzdaten sorgen soll, für eine Verringerung der Lebensdauer verantwortlich sein. Der mit der Akkumulierung der Ladungsträger an der Grenzfläche einhergehende Aufbau einer starken Raumladungszone führt zu einem stärkeren Spannungsabfall in der nur schmalen Grenzschichtzone und damit zu lokal begrenzter Wärmeentwicklung, welche wiederum eine Veränderung der morphologischen Struktur der Grenzschicht und damit eine Degradation des Bauteiles zur Folge haben kann [97]. Von Curless und Mitarbeitern wurden Untersuchungen an Mischungen von Alq<sub>3</sub> als Elektronentransportmaterial und *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-bis-(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (NPB), dotiert mit Methylchinacridon, vorgenommen. Sie konnten zeigen, dass die Lebensdauer von auf dieser Basis hergestellten Einschicht-OLED's gegenüber der Lebensdauer eines Zweischichtaufbaus aus den genannten Materialien um mehr als das 6-fache erhöht ist [98].

#### **3.4.5 Organische Ladungstransport- und Emittermaterialien**

Neben den bereits angeführten morphologischen Anforderungen an die in der Elektrolumineszenz angewendeten organischen Materialien müssen für die Eignung als Ladungstransport- oder Emittermaterial weitere Kriterien diskutiert werden.

Aus dem Energieniveaudiagramm in Abb. 13 ist ersichtlich, dass die relative Position der HOMO und LUMO-Energien der als Elektronen und Lochtransporter verwendeten Verbindungen von großer Bedeutung für die Ladungsinjektion in die organische Schicht ist, da diese bestmöglich den Arbeitsfunktionen der verwendeten Kathoden und Anodenmaterialien angepasst sein sollte, um eine leichte Injektion der Ladungsträger in die amorphe Schicht des organischen Materiales zu gewährleisten.



Die Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Festkörpern wird durch die Kinetik des Elektronentransportes zwischen Radikationen und Neutalmolekülen bestimmt. Im allgemeinen wird der Elektronentransfer zwischen zwei Molekülen erleichtert, wenn sich deren Orbitale möglichst nahe sind. Da dies in geordneten Strukturen besser gewährleistet ist als in ungeordneten Systemen, nimmt die Beweglichkeit in der Reihenfolge Kristall > Flüssigkristall > amorpher Festkörper ab. Trotzdem werden aufgrund der leichteren Verarbeitbarkeit amorphe Schichten für den Aufbau organischer LED's favorisiert.

#### 3.4.5.1 Lochleiter

Nahezu alle als Lochtransportmaterialien verwendeten niedermolekularen Verbindungen gehören zur Gruppe der Arylamine. Diese Materialien sind für ihre starke Bereitschaft zur Bildung stabiler Radikalkationen bekannt. Hierbei wird ein Elektron aus dem freien Elektronenpaar des Aminstickstoffes unter Bildung eines Radikalkations entfernt. Die Ionisierungsenergie und damit die relative Position des HOMO's der Arylamine kann leicht durch Variation der sich an dem Aminstickstoff befindenden Arylsubstituenten verändert werden [99], und wird durch deren elektronenziehende oder elektronenliefernde Eigenschaften bestimmt. Beispiele lochleitender Verbindungen sind bereits in Abb. 2 und Abb. 8 gezeigt. Zu diesen gehören das vielfach verwendete TPD (7), die Gruppe der Spiro-Arylamine (5) sowie die Verbindung m-MTDATA (8).

Für die Bestimmung der Ionisierungspotentiale bzw. der Energie des HOMO's der Verbindungen eignen sich die Photoelektronenspektroskopie und elektrochemische Messmethoden wie die Cyclovoltammetrie. Beim Vergleich von Messwerten muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich die Moleküle in unterschiedlichen Umgebungen befinden. Während Photoelektronenspektren im Hochvakuum an isolierten Molekülen in der Gasphase gemessen werden, erfolgen elektrochemische Messungen in Lösung, was eine Beeinflussung der Messwerte durch die Polarität des Lösungsmittels und sich daraus ergebende Wechselwirkungen zur Folge haben kann.

Für die Verbindung TPD (7) wurde das Ionisierungspotential über Photoelektronenspektroskopie zu 5.34 eV [100] bestimmt. Cyclovoltammetrische Daten zeigen für die Oxydation des Neutalmoleküls zum Radikalkation für  $E_{1/2}$  einen Wert von 0.34 V, gemessen in Acetonitril relativ zu Ferrocen ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Für die weitere Oxydation zum Dikation wird ein Wert von  $E_{1/2} = 0.47$  V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  erhalten [101]. Spiro-TPD (5, R = Phenyl) mit insgesamt 4 Aminfunktionen im Molekül kann bis zum Tetrakation oxydiert werden. Das

Oxydationspotential der ersten Stufe hat hier einen Wert von  $E_{1/2} = 0.16$  V, das der zweiten Stufe einen Wert von  $E_{1/2} = 0.31$  V. Die Oxydationen der dritten und vierten Stufe finden in einem Schritt bei einem Wert von  $E_{1/2} = 0.53$  V statt [99].

Für die Ladungsträgerbeweglichkeit im TPD wurden Werte im Bereich von  $10^{-3}$   $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  gemessen [102, 103].

Es sei noch erwähnt, dass die Ladungstransportcharakteristiken organischer Ladungstransportmaterialien durch gezielte „Dotierung“ weiter verbessert werden können. Im Falle von Lochtransportmaterialien kann durch Einbringen von Verbindungen wie beispielsweise Tetrafluortetracyanochinodimethan, die als starke Elektronenakzeptoren wirken, auch ohne ein von außen angelegtes elektrisches Feld eine Erhöhung der Anzahl positiver Ladungsträgerstellen und damit eine weitere Verbesserung der Ladungstransporteigenschaften erreicht werden [104]. Auch über die Dotierung von Spirooligophenolen mit Lithium und Natriumatomen, die als Elektronendonatoren wirken, wurde kürzlich berichtet [105].

#### 3.4.5.2 Elektronenleiter

Die wohl am häufigsten eingesetzte elektronenleitende Verbindung ist die Komplexverbindung Aluminiumtris-(8-hydroxychinolin) ( $\text{Alq}_3$ ). In diesem Molekül ist das Aluminium durch drei zweizählige, elektronenarme Chelatliganden oktaedrisch komplexiert.  $\text{Alq}_3$  besitzt ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften und wird im allgemeinen durch Aufdampfen aufgebracht. Die Glasübergangstemperatur dieser Verbindung ist sehr hoch; es werden Werte von  $170$  °C [106],  $172$  °C [107] und  $175$  °C [42] berichtet. Für das Reduktionspotential des  $\text{Alq}_3$  wurde durch cyclovoltammetrische Messungen ein Wert von  $-2.30$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) erhalten [108]. Die Elektronenmobilität hat einen Wert im Bereich von  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  [109]. Da  $\text{Alq}_3$  selbst einen grün leuchtenden Fluoreszenzfarbstoff mit einem Maximum der Emission bei  $530$  nm darstellt, kann es als kombinierter Elektronentransporter/Emitter verwendet werden. Durch chemische Modifizierung der Liganden kann eine Veränderung der Emissionswellenlänge erreicht werden [110, 111]. Ein Nachteil dieser Verbindung besteht allerdings darin, dass durch Eindringen von Löchern in die  $\text{Alq}_3$ -Schicht beim Betrieb einer Mehrschicht-OLED  $\text{Alq}_3$ -Radikalkationen gebildet werden, welche chemisch nicht stabil sind und zu einer Degradation des Bauteils führen können [112, 113].

Eine Gruppe von vielfach verwendeten Elektronentransportmaterialien mit blauer Emission stellen die diarylsubstituierten 1,3,4-Oxadiazole dar. Hierbei handelt es sich um aromatische Systeme mit Fünfringeinheiten, die in der 1-Position Sauerstoff und in den 3- und 4-

Positionen Stickstoffatome enthalten. Oxadiazole besitzen energetisch hochliegende, anti-bindende  $\pi^*$ -Orbitale, in welche die für den Ladungstransport unter Bildung von Radikalanionen notwendigen Elektronen übertragen werden können. Verglichen mit Alq<sub>3</sub> haben Oxadiazole jedoch eine geringere Tendenz zur Reduktion, was sich in einer geringeren Elektronenaffinität äußert, und daher eine höhere Barriere für die Elektroneninjektion darstellt. Die Verbindung Spiro-PBD (**6**) kann beispielsweise 4 Elektronen aufnehmen, wobei die ersten zwei Elektronen bei einem Potential von  $-2.46$  V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) übertragen werden [21].

Die Beweglichkeit der Elektronen in zahlreichen Oxadiazolderivaten wurden von Tokuhsa und Mitarbeitern in Polycarbonat gemessen [114]. Hierbei konnten Werte im Bereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/(Vs) ermittelt werden. Zu den häufig verwendeten Elektronentransportern auf Oxadiazolbasis gehören die in Abb. 8 gezeigten Verbindungen PBD (**9**) und **10** sowie die in Abb. 2 gezeigte Verbindung Spiro-PBD (**6**). Über neuere Systeme, in denen das Oxadiazol-system in Kombination mit elektronenarmen Pyridin und Pyrimidineinheiten eingesetzt wurde, um so eine weitere Verbesserung der Transporteigenschaften zu erreichen, wurde kürzlich berichtet [115, 116].

#### 3.4.5.3 *Emittermaterialien*

Wie sich aus der Definition der internen Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz ersehen lässt, ist eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute der eingesetzten Lumineszenzmaterialien von großer Bedeutung. Zahlreiche Farbstoffe vor allem aus dem Bereich der Laserfarbstoffe [117, 118] wurden bereits als aktive Materialien in organischen LED's eingesetzt. Beispiele hierfür sind in Abb. 16 gezeigt.

Zu den für blau emittierenden Farbstoffen zählen die Gruppe der Spiro-Oligophenyle (**1** – **4**) [19], welche sich durch eine hohe Stabilität des amorphen Zustandes bei gleichzeitig hohen Quantenausbeuten auszeichnen. Weitere Fluoreszenzfarbstoffe für den blauen Spektralbereich sind Coronen (**15**) [119, 120], Pyrazoline [121], Triazine [46], Triazole [122], Anthracen (**16**) [123] und Phenylenvinylenderivate [124, 125] wie das gezeigte Spiro-DPVBi (**17**) [17]. Emission im grünen Spektralbereich kann durch Einsatz von Coumarinderivaten wie **18** erreicht werden [126]. Zu den im gelb-roten Bereich eingesetzten Farbstoffen zählen sowohl starre reine Kohlenwasserstoffe wie Rubren (**19**), aber auch donor-akzeptor-substituierte Systeme wie beispielsweise der Dicyanomethylenfarbstoff DCM (**20**).

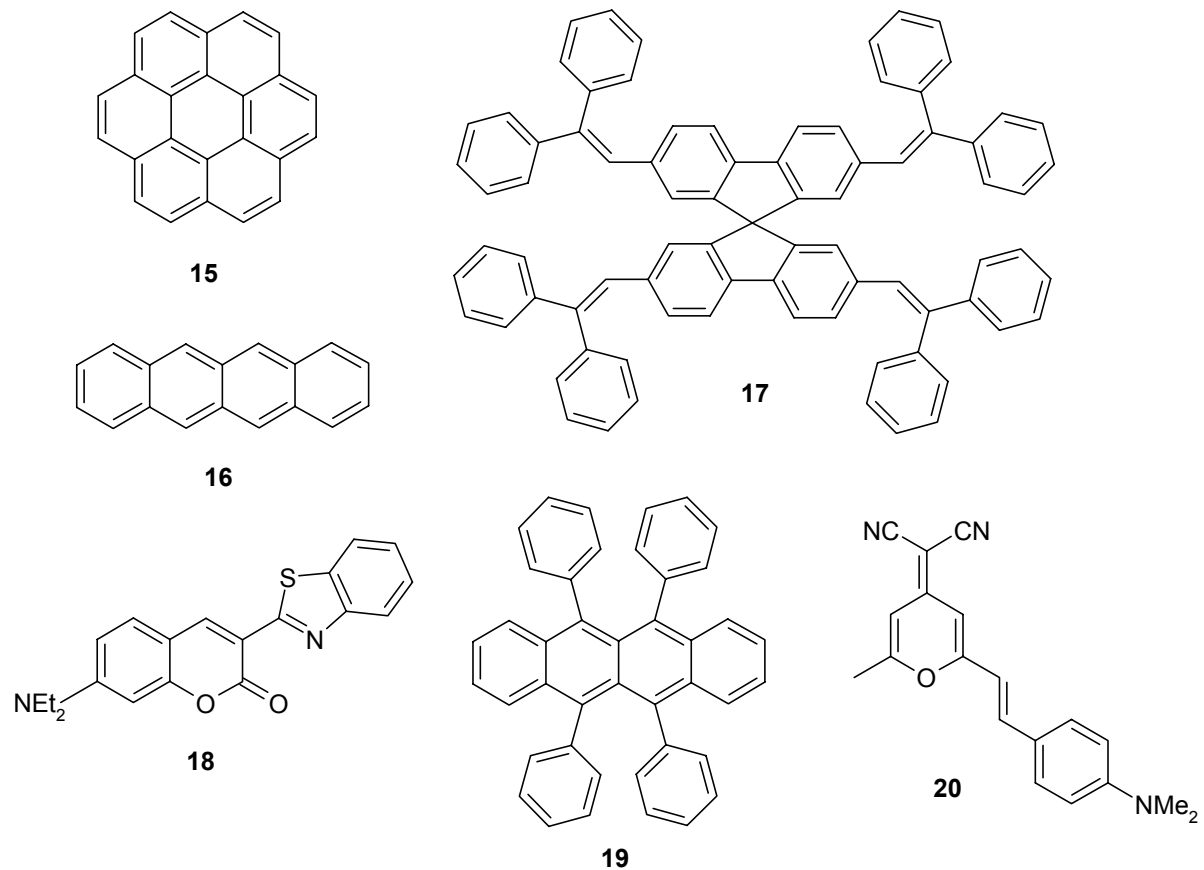


Abb. 16. Beispiele für in der Elektrolumineszenz angewandte Emittermaterialien.

Diese Farbstoffe können entweder als reine Schichten (**15-17**) in Dreischicht-OLED's oder als Dotierung (**18-20**) [127] in den Ladungstransportschichten in Zweischicht-OLED's eingesetzt werden. Hierbei findet ein Transfer der Energie des in der Loch- oder Elektronentransportschicht gebildeten Excitons auf ein Farbstoffmolekül statt [128]. Grundvoraussetzung hierfür ist, daß die HOMO-LUMO Energielücke des Dotierungsfarbstoffes kleiner ist als die des Wirtsmaterials.

Für den Energietransfer können verschiedene Mechanismen diskutiert werden. Der sogenannte Förster-Energietransfer basiert auf einer Kopplung des Übergangsdipolmomentes des angeregten Donors (Exciton) mit dem Übergangsdipolmoment des Akzeptors (Farbstoffmolekül) im Grundzustand. Obwohl der Austausch der Anregungsenergie einen strahlungslosen Prozess darstellt, ist die Geschwindigkeit des Förster-Energietransfers in erster Linie vom Grad der Überlappung des Emissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors bestimmt, und ist umgekehrt proportional zu  $r^6$ , wobei  $r$  den Abstand zwischen Donor und Akzeptormolekül bezeichnet.

Ein alternativer Energietransferprozess, welcher auch als Dexter-Energietransfer bezeichnet wird, basiert auf einem Elektronenaustausch zwischen Donor und Akzeptormolekül. Anders als im Falle des Förster-Mechanismus, sinkt bei diesem Austauschmechanismus die Geschwindigkeit exponentiell mit dem Abstand der beteiligten Moleküle. Der Dexter-Energietransfer hat daher nur dann eine Bedeutung, wenn der Donor-Akzeptor-Abstand möglichst klein ist [129].

Die Verwendung der Farbstoffe als Dotiermaterialien hat eine Reihe von Vorteilen. Sowohl die gängigen Loch- als auch die Elektronentransportmaterialien besitzen häufig nur schlechte Fluoreszenzeigenschaften mit geringen Fluoreszenzquantenausbeuten; für Alq<sub>3</sub> wurden hier beispielsweise Werte zwischen 5% [80] und 32% [130, 131] ermittelt. Durch gezielte Dotierung mit Farbstoffen hoher Fluoreszenzquantenausbeute können die Effizienzwerte von Zweischicht-OLED's drastisch verbessert werden. Die hierdurch erreichbare Verringerung der für eine bestimmte Helligkeit benötigten Stromstärken macht sich in einer geringeren thermischen Belastung des Bauteiles durch verminderte Ohmsche Verluste und damit einer erhöhten Lebensdauer bemerkbar [132]. Auch können die gewünschten Emissionswellenlängen ohne aufwendige chemische Modifikation der eingesetzten Materialien einfach durch die Wahl des verwendeten Farbstoffes verändert werden.

Wie bereits angeführt, ist die Fluoreszenzquantenausbeute von reinen Farbstoffen in einer amorphen Schicht oftmals kleiner als in Lösung oder im Kristall. Insbesondere starre Kohlenwasserstoffe neigen dazu, Excimere zu bilden, was zu einer Verschiebung des Emissionsspektrums zu längeren Wellenlängen und zu einer Verminderung der Quantenausbeute führt. Da bei der Dotierung von Ladungstransportschichten mit Farbstoffen die Konzentration der eingesetzten Farbstoffe in der Größenordnung von 1% liegt, entspricht dies einer „festen verdünnten Lösung“ eines Farbstoffes in einer umgebenden Matrix. Die einzelnen Farbstoffmoleküle sind hinreichend weit voneinander entfernt und die Excimerbildung zwischen den Farbstoffmolekülen kann so effizient unterdrückt werden.

Andererseits ist jedoch auch die Dotierung nicht frei von Problemen. So können Kristallisations- und Entmischungsphänomene vor allem bei erhöhten Temperaturen zu einer Verringerung der Lebensdauer der amorphen Schichten führen. Die Emissionscharakteristik von Fluoreszenzfarbstoffen ist oft stark von der molekularen Umgebung abhängig. Die Bildung von Exciplexen zwischen der Matrix und dem Farbstoff [7] kann zu einer Veränderung der Emissionscharakteristiken und einer Verringerung der Quantenausbeuten führen.

Es erscheint daher nicht nur für die Anwendung in Zwei- oder Einschicht-OLED's wünschenswert, Farbstoffe zu entwickeln, die neben guten Lumineszenzeigenschaften gleichzeitig sowohl gute Loch- als auch Elektronentransporteigenschaften besitzen. Diese Verbindungen werden als sogenannte „bipolare Farbstoffe“ bezeichnet [133]. Hierbei sind zwei verschiedene Möglichkeiten denkbar. Entweder sind die für den Loch- und Elektronentransport und die Emission verantwortlichen funktionellen Einheiten in einem Molekül elektronisch voneinander getrennt, oder sie sind Teil ein und desselben konjugierten Systems.

Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich beide Möglichkeiten im Rahmen des Spiro-Konzeptes realisieren.

## 4 SYNTHESE DER VERBINDUNGEN

### 4.1 Einleitung

Das Kernstück der meisten spiroverknüpften Funktionsmaterialien ist die Verbindung 9,9'-Spirobifluoren (**24**). Diese kann formal aus zwei Fluoreneinheiten zusammengesetzt betrachtet werden, welche über ein gemeinsames Spiro-Kohlenstoffatom in den zentralen Fünf- ringen miteinander verknüpft sind. Infolge der  $sp^3$ -Hybridisierung des zentralen Spiro-Kohlenstoffatoms stehen die beiden Fluoreneinheiten senkrecht aufeinander. Spirobifluoren wurde erstmals 1930 von Clarkson und Gomberg synthetisiert [134]. Die Umsetzung von Fluoren-9-on (**21**) mit dem aus 2-Brombiphenyl und Magnesium synthetisierten Grignard-Reagenz **22** liefert nach wässriger Aufarbeitung den tertiären Alkohol 9-(2-Biphenyl)-9-fluorenol (**23**) in einer Ausbeute von bis zu 86 %. Erhitzt man diesen unter Zusatz katalytischer Mengen Salzsäure in Essigsäure, tritt bei nahezu quantitativer Ausbeute spontane Cyclisierung unter Wasserabspaltung zu 9,9'-Spirobifluoren ein.

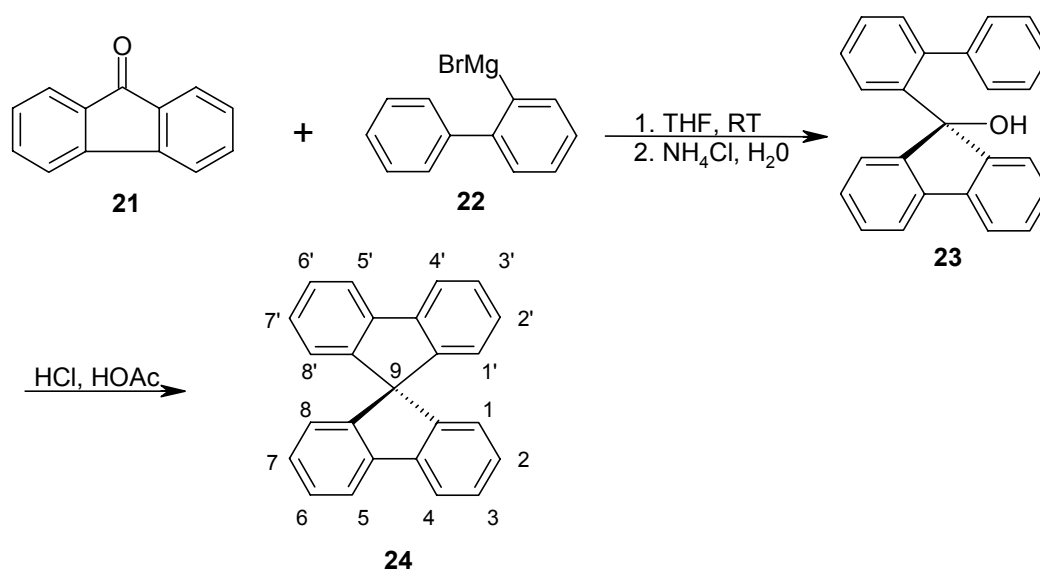


Abb. 17. Synthese von 9,9' Spirobifluoren.

Die vor allem seit den 70'er Jahren unternommenen Forschungsaktivitäten am Spirobifluoren konzentrierten sich hauptsächlich auf zwei entscheidende Aspekte. Zum einen war und ist Spirobifluoren und von diesem abgeleitete Verbindungen ein beliebtes Studienobjekt zur Untersuchung der sogenannten „Spirokonjugation“. Diese bezeichnet die direkte Wechsel-

wirkung der  $\pi$ -Systeme der beiden Fluoreneinheiten durch Orbitalwechselwirkung über das zentrale Spirokohlenstoffatom hinweg.

Ein anderer grundsätzlich interessanter Aspekt der Struktur des Spirobifluorens besteht in der Tatsache, dass durch die Einführung von Substituenten in die 2 und 2'-Position ein chirales Molekül erhalten wird, welches sich durch geeignete Methoden in Enantiomere auftrennen lässt. Solche chiralen Derivate des Spirobifluorens wurden erstmals 1969 von Haas und Prelog synthetisiert und charakterisiert [135, 136] und von Diedrich und Mitarbeitern zur Synthese von enantioselektiven Komplezierungsreagenzien und chiralen HPLC-Trennphasen eingesetzt [137, 138].

Die ersten Arbeiten zur Anwendung spiroverknüpfter Funktionsmaterialien in der molekularen Elektronik gehen auf Tour und Mitarbeiter zurück [139, 140]. Von ihnen wurde versucht, eine Idee von Aviram [141] umzusetzen, welcher vorgeschlagen hatte, dass zwei Polymerketten, von denen die eine isolierend und die andere leitfähig sei, senkrecht durch ein nichtkonjugiertes Zentrum miteinander verbunden seien sollten. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zu den beiden Polymerketten sollte ein Elektronentransfer von der einen Kette in die andere ermöglicht werden, und hierdurch eine Umschaltung der Funktionalitäten der beiden Polymerketten erreicht werden. Solche Systeme könnten dann als logische Bauelemente in zukünftigen molekularen Computern dienen.

Die chemisch nahe Verwandtschaft des Spirobifluorens zum Fluoren äußert sich vor allem in der Reaktivität der Verbindung. Die im Fluoren vorliegende Verknüpfung zweier Phenylringe in einer durch die  $\text{CH}_2$ -Brücke erzwungenen planaren Konformation führt zu starker Aktivierung in der 2 und 7-Position. Elektrophile Substitutionsreaktionen wie die Bromierung oder Chlorierung des Fluorens können folglich bereits unter sehr milden Bedingungen erreicht werden; in der Literatur wird die Bromierung von Fluoren durch elementares Brom bei  $0^\circ\text{C}$  in Chloroform [142] und in Eisessig [143] beschrieben, auch die Halogenierung mit N-Bromsuccinimid [144, 145] oder N-Chlorsuccinimid [146, 147] kann zur Synthese von mono- und dihalogenierten Fluorenen herangezogen werden. Ähnliche Verhältnisse liegen im Spirobifluoren vor, welches ohne Einwirkung eines Katalysators durch Reaktion mit einem Überschuss von Brom direkt zum 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren umgesetzt werden kann [99].

Hinsichtlich der Selektivität bestehen jedoch strukturbedingt große Unterschiede zwischen Fluoren und Spirobifluoren. Im Falle des Fluorens kann die Halogenierung durch die Stöchiometrie der Reaktanden gezielt gesteuert werden, im Spirobifluoren ist diese Steuerungs-



möglichkeit nicht mehr gegeben. Wird Spirobifluoren mit nur einem oder zwei Äquivalenten Brom umgesetzt, so kann sich die Reaktion nach Substitution in der 2-Position sowohl in der chemisch gleichwertigen 2'-Position, als auch in der 7-Position fortsetzen. Obwohl die Reaktivität von aromatischen Systemen durch Einführung von Halogensubstituenten normalerweise herabgesetzt wird, reicht dieser Effekt im monohalogenierten Spirobifluoren nicht aus, um eine weitere Substitution in der 7-Position zu verhindern.

Obwohl von Sutcliffe 1978 berichtet wurde, 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren durch Reaktion zweier Äquivalente Brom mit Spirobifluoren unter Katalyse durch Eisen(III)chlorid hergestellt zu haben [148], konnte diese Reaktion sowohl in früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe als auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden. Nach NMR-spektroskopischen Befunden liefert diese Reaktion ein Produktgemisch, welches hauptsächlich aus 2,2'- und 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren besteht, wobei eine Separierung der Reaktionsprodukte durch gängige Trenntechniken wie Umkristallisation oder Chromatographie nicht erreicht werden kann.

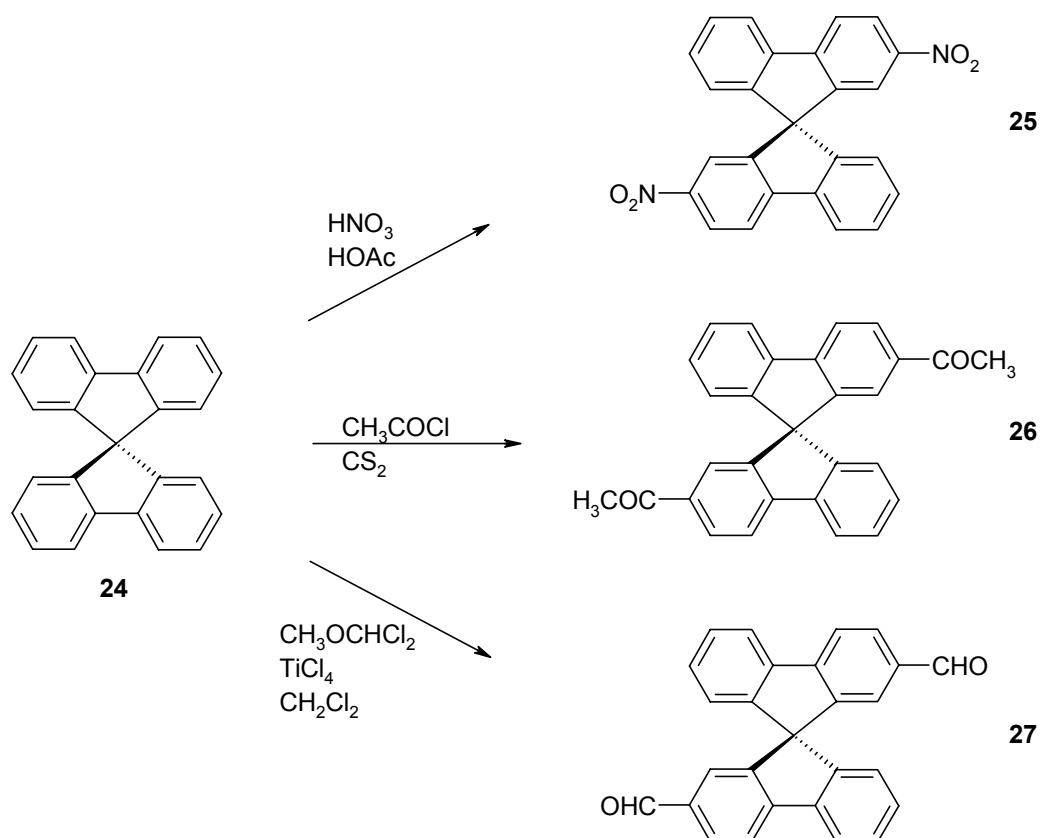


Abb. 18. Übersicht der durch direkte Substitution synthetisierbaren 2,2'-disubstituierten Derivate des Spirobifluorens.

Eine gezielte Einfach- oder Zweifachsubstitution des Spirobifluorens in 2 und 2,2'-Position lässt sich nur mit stark deaktivierenden und elektronenziehenden Substituenten erreichen. So gelang Weisburger 1950 die Synthese von 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobifluoren (**25**) durch direkte Nitrierung von Spirobifluoren mit Salpetersäure in Essigsäure in einer Ausbeute von 65 % [149]. Die Acetylierung von Spirobifluoren kann nach Haas und Prelog durch Umsetzung von Spirobifluoren mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff erreicht werden [135]. Auch über die direkte Formylierung von Spirobifluoren mit einem System von Dichlormethylmethylether/Titan(IV)chlorid wurde kürzlich berichtet [150].

Anders als die direkte 2,2'-Substitution ist eine von Spirobifluoren ausgehende selektive Substitution in 2,7-Position nur schwer möglich. Notwendig wäre eine starke Aktivierung durch den Ersts substituenten, um die Zweitsubstitution selektiv in die 7-Position zu dirigieren. Spiroverbindungen mit einem 2,7-Substitutionsmuster werden daher vorteilhafterweise so aufgebaut, indem das Substitutionsmuster bereits in den zur Synthese des Spirokerns verwendeten Edukten vorgegeben wird.

## 4.2 2,7-A-2',7'-B substituierte Spiroverbindungen

Wie bereits dargelegt, besteht für den Einsatz in Ein- oder Zweischicht-OLED's ein großes Interesse an Verbindungen, die Ladungstransport- und Emittereigenschaften in einer Struktur vereinen. Im Falle der spiroverknüpften Funktionsmaterialien sollte dies in der Weise realisiert werden können, dass die beiden Hälften des Spirobifluorens mit unterschiedlichen Funktionalitäten versehen werden, wie schematisch in Abb. 19 dargestellt.

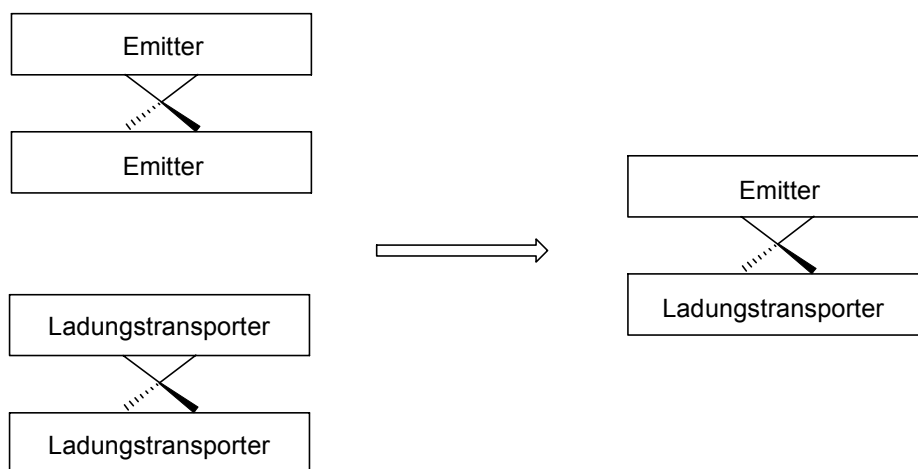


Abb. 19. Konzept der 2,7-A-2',7'-B-substituierten Spiroverbindungen – Kombination von ladungstransportierenden mit emittierenden Funktionseinheiten.

Ebenso sollte es durch Anwendung dieses Konzeptes möglich sein, loch- und elektronenleitende Funktionalitäten in einem Molekül zu kombinieren, wie in Abb. 20 gezeigt. Verbindungen dieser Art sind besonders vor dem Hintergrund der von Curless und Choong [97, 98] beschriebenen Effizienzsteigerung organischer LED's durch den Einsatz bipolarer Transportschichten, sowie für eine Anwendung in organischen Feldeffektransistoren von Interesse.

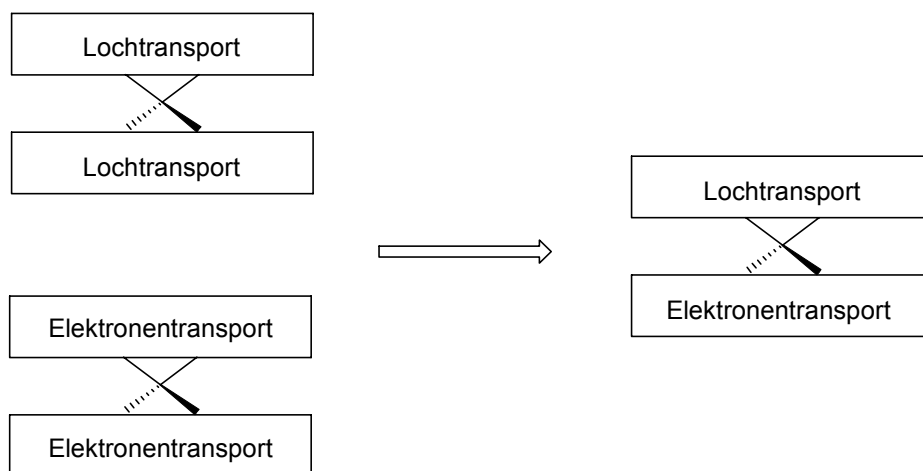


Abb. 20. Konzept der 2,7-A-2',7'-B-substituierten Spiroverbindungen – Kombination von lochtransportierenden mit elektronentransportierenden Funktionseinheiten.

Abb. 21 zeigt die im Rahmen dieser Konzepte in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Modellverbindungen.

Bei der Auswahl der miteinander zu kombinierenden Funktionsbausteine erschien es sinnvoll, von bereits existierenden und charakterisierten Grundstrukturen auszugehen, um so einen Vergleich der Eigenschaftsprofile der neu synthetisierten Verbindungen mit den bereits bekannten zu ermöglichen.

Spiro-DPSP (**28**), welches in der unteren Hälfte des Spirobifluorengrundgerüsts eine Sexiphenylkette als emittierende Einheit besitzt, während die obere Hälfte durch die beiden Diphenylaminsubstituenten einen lochleitenden Charakter erhalten sollte, kann formal als Kombination der Teilstrukturen der Verbindungen Spirosexiphenyl (**2**) und Spiro-TAD (**5**) angesehen werden.

Im Spiro-SPO (**29**) sollte die Kombination eines Emittersystems mit einer Elektronentransportfunktionalität realisiert werden, wobei in diesem Falle das bereits in vielen OLED's mit Erfolg verwendete Oxadiazolsystem ausgewählt wurde. Auch diese Verbindung kann formal

auf bereits existierende Materialien zurückgeführt werden, in diesem Fall auf die Verbindungen Spirosexiphenyl (**2**) und Spiro-PBD (**6**).

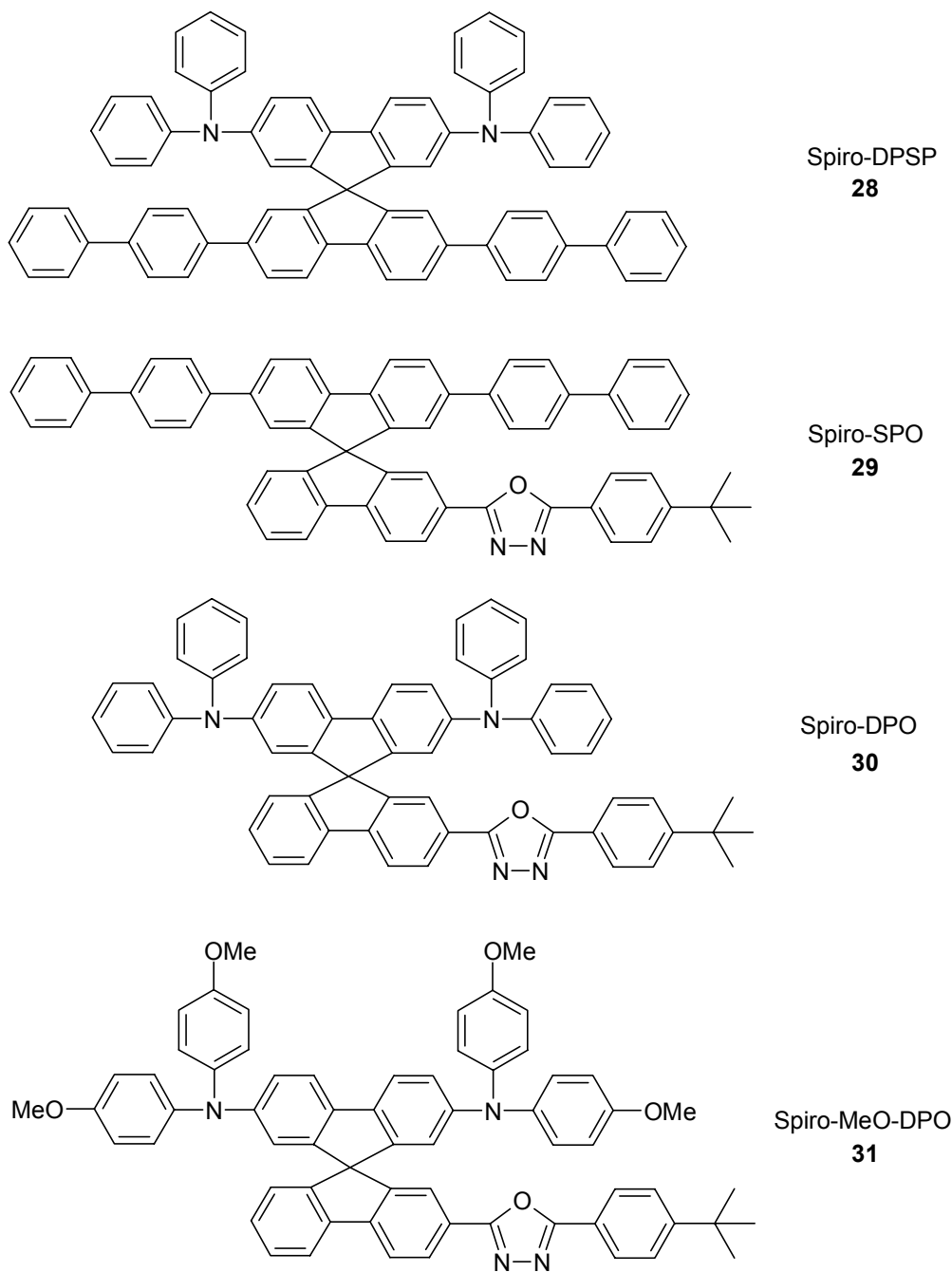


Abb. 21. Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten 2,7-A-2',7'-B-funktionalisierten Spiroverbindungen.

Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) stellen Systeme dar, die dem in Abb. 20 skizzierten Konzept entsprechen und in einer Struktur sowohl elektronenleitende als auch lochleitende Eigenschaften besitzen sollten. Im Spiro-DPO (**30**) war formal eine Verknüpfung der Eigenschaften des Spiro-TAD (**5**) mit denen des Spiro-PBD (**6**) geplant. Die Einführung

elektronenschiebender Methoxygruppen in die para-Positionen der Arylamin-Teilstruktur im Spiro-MeO-DPO (**31**) sollte zu einer Verstärkung der elektronischen Unsymmetrie und der Erleichterung der Bildung von Radikal-Kationen in der Arylamin-Teilstruktur führen.

#### 4.2.1 Synthese von Spiro-DPSP (**28**)

Der Aufbau des Spiro-DPSP beginnt mit der Synthese von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**34**), welches in einer dem Spirobifluoren analogen Synthesesequenz durch Umsetzung von 2,7-Dibromfluorenon (**32**) mit Biphenyl-2-magnesiumbromid (**22**) und anschließender Cyclisierung in Essigsäure/HCl in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden kann [151, 152].

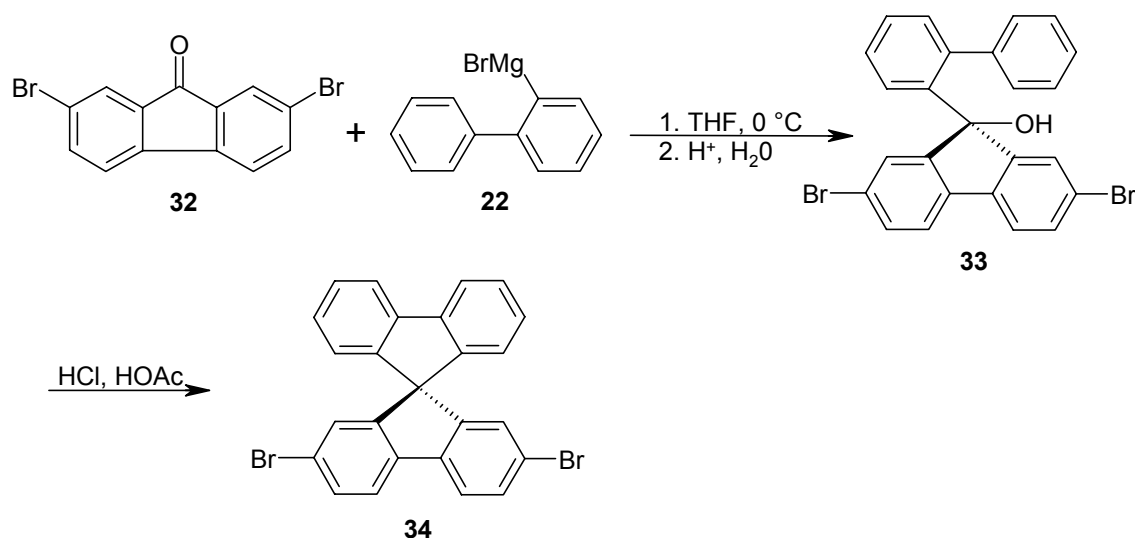


Abb. 22. Synthese von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**34**).

Im folgenden Reaktionsschritt werden nun die in der zweiten Fluoreneinheit noch freien para-ständigen 2'- und 7'-Positionen einer selektiven Iodierung unterzogen. Anders als die Bromierung und Chlorierung, welche direkt mit den elementaren Halogenen durchgeführt werden können, ist dies im Falle der Iodierung nicht möglich, da Iod kein ausreichend starkes Oxydationsmittel darstellt. Aus diesem Grunde müssen bei der direkten Iodierung von Aromaten Cooxydationsmittel verwendet werden. In der bereits sehr lange bekannten Tronov-Novikov-Reaktion wird die direkte Iodierung durch ein System von Iod und einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure als Cooxydationsmittel erreicht. Die Anwendung dieser Reaktion auf die Synthese von iodierten Fluorenderivaten wurde in der Literatur bereits beschrieben [153]. Diese Reaktion besitzt allerdings den Nachteil, dass eine nicht unbeträchtliche Menge an nitrierten Nebenprodukten entsteht, was die Anwendung im vorliegenden Fall verbietet.

Eine für leicht aktivierte Aromaten sehr milde und selektive Iodierung kann durch die Anwendung des Systems Iod/Bis-(trifluoracetoxy)-iodbenzol erreicht werden [154]. Die zur Iodierung befähigte aktive Spezies in diesem System ist Trifluoracetoxyhypoiodit, welches sich in einem der eigentlichen Iodierung vorgeschalteten Reaktionsschritt aus Iod und Bis-(trifluoracetoxy)-iodbenzol bildet. In dieser Verbindung wird das Iod durch die stark elektronenziehende Trifluoracetoxygruppe hinreichend stark positiv polarisiert, so dass ein elektrophiler Angriff am aromatischen System ermöglicht wird.

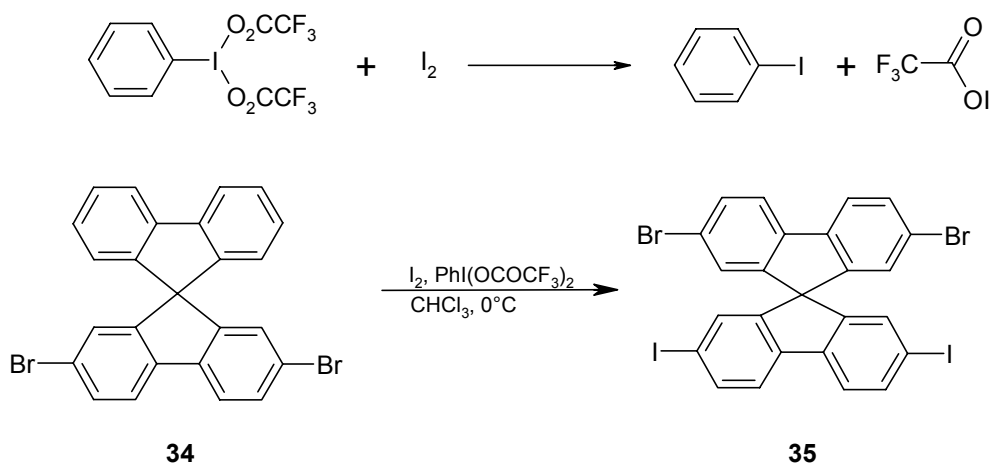


Abb. 23. Synthese von 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**).

Die Umsetzung des 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluorens (**34**) mit dem Iod/Bis-(trifluoracetoxy)-iodbenzol-Reagenz erfolgt in Chloroform bei einer Temperatur von 0°C. Bei der Zielverbindung, 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**) handelt es sich um ein weißes Pulver, das sich infolge der deutlich schlechteren Löslichkeit in Chloroform zum größten Teil schon während der Reaktion als Feststoff aus der Reaktionslösung abscheidet.

Das in Deuteriochloroform gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt infolge der symmetrischen Substitution in den beiden Fluorenhälften insgesamt 6 Signale gleicher Intensität im aromatischen Bereich. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen der Verbindung kann aufgrund der Signalaufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten getroffen werden. Die Protonen in 4'- und 5'-Position, sowie in 4- und 5-Position werden durch die bei  $\delta = 7.73$  und  $\delta = 7.67$  auftretenden Signale repräsentiert. Die Tieffeldverschiebung kann durch die durch die planare Konformation des Fluorensystems bedingte räumliche Nähe zu den Protonen des jeweils benachbarten Phenylrings erklärt werden. Die Absorptionen der Protonen in 1'- und 8'- sowie in 1- und 8-Position treten bei  $\delta = 7.00$  und  $\delta = 6.82$  in Erscheinung. Die bei  $\delta = 7.56$  und  $\delta = 7.53$  auftretenden Signale können den Protonen in 3'- und 6'- sowie in 3- und 6-Position zugeordnet werden. Infolge der Kopplung mit den benachbarten Protonen sind alle

Signale jeweils zu Dubletts von Dubletts aufgespalten. Charakteristisch im  $^{13}\text{C}$ -NMR sind die bei  $\delta = 64.94$  zu erkennenden Signale des zentralen Spiro-Kohlenstoffatoms sowie das bei  $\delta = 93.80$  erscheinende quartäre iodsubstituierte Kohlenstoffatom in der 2'- und 7'-Position. Die weitere Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Kohlenstoff-Kernresonanzspektren von 2,7-Iodfluoren und 2,7-Bromfluoren [155].

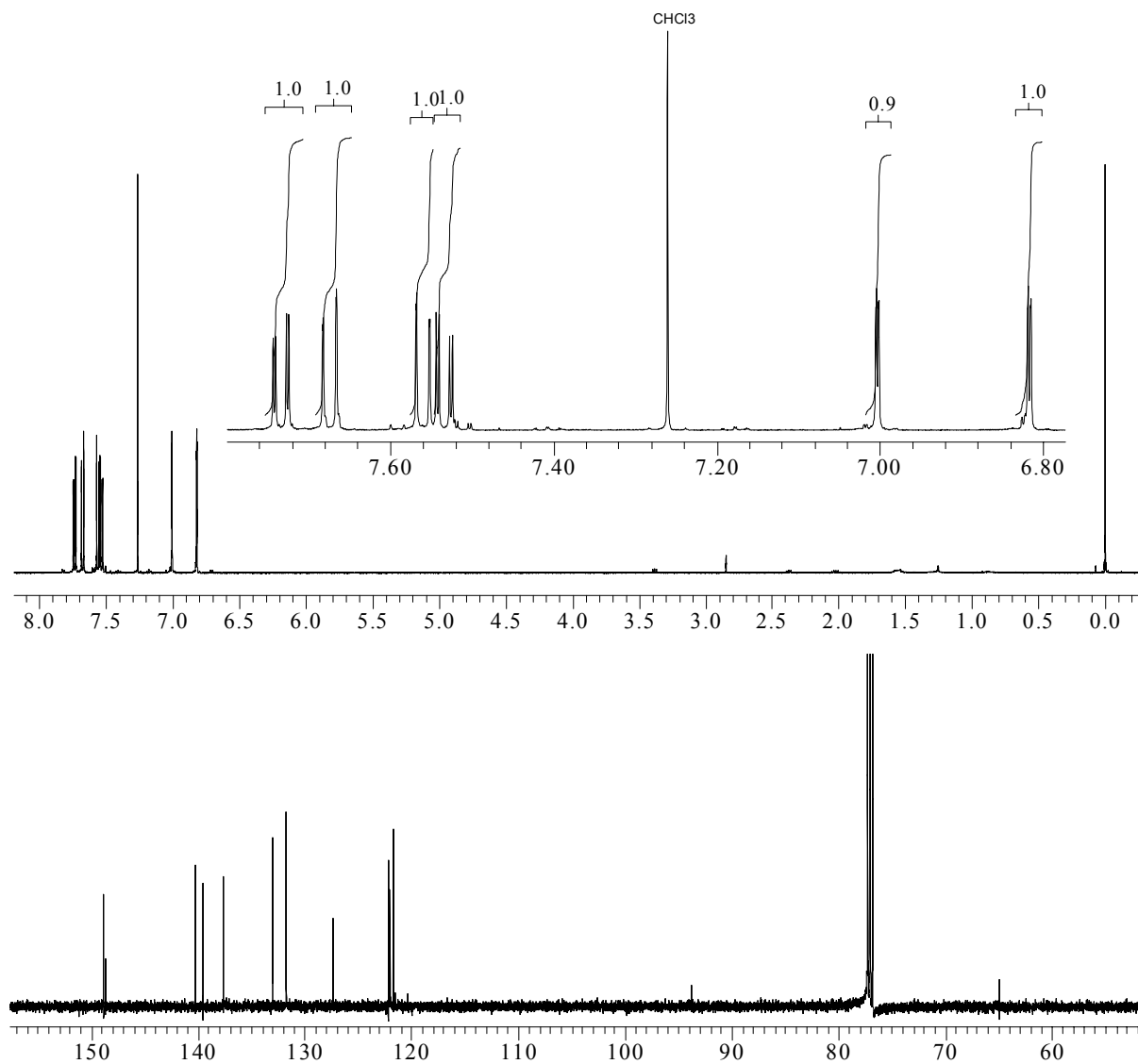


Abb. 24.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR von 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**).

Position	$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	J/Hz	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ )	Position	$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	J/Hz	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ )
1	6.82	1.81, 0.36	127.34	1'	7.00	1.63, 0.41	133.03
2	-	-	121.68	2'	-	-	93.77
3	7.53	8.17, 1.81	131.74	3'	7.56	8.08, 0.41	137.60
4	7.67	8.17, 0.36	122.17	4'	7.73	8.08, 1.63	122.00
4a	-	-	140.26	4a'	-	-	139.56
9a	-	-	148.81	9a'	-	-	148.68

Für den nun folgenden Aufbau der Sexiphenylkette in der einen Fluoreneinheit des Spiro-DPSP muß zwischen zwei Aryleinheiten eine C-C-Verknüpfung geschaffen werden, wobei die beiden zu kuppelnden Reaktionspartner voneinander verschieden sind. Die Aryl-Aryl-Kupplung stellte lange Zeit ein synthetisches Problem dar. Seit den 70'er Jahren wurden jedoch eine Reihe unterschiedlicher übergangsmetallkatalysierter Reaktionen entwickelt, die eine Kreuzkupplung von Arylsystemen bei milden Reaktionsbedingungen und in hohen Ausbeuten erlauben [156]. Die vier wichtigsten Methoden sind die Kharasch- [157, 158], Negishi-, Stille- [159], und Suzuki-Reaktion [160]. Diese Reaktionen können sowohl Nickel- als auch Palladium-katalysiert durchgeführt werden.

Bei der zuerst entwickelten Kharasch-Reaktion wird eine Aryl-Grignard-Verbindung ( $\text{Ar}^1\text{MgX}$ ) mit einem Arylhalogenid ( $\text{Ar}^2\text{X}$ ) unter Mitwirkung eines geeigneten Katalysatorsystems zu der Biarylverbindung ( $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2$ ) gekuppelt. Obwohl diese Reaktion bereits zur Synthese etlicher Donor-Akzeptor substituierter Biaryle erfolgreich eingesetzt wurde [161], besteht doch ein großer Nachteil in der Verwendung der Grignard-Reagenzien, die infolge der hohen Polarität der Mg-C-Bindung zahlreiche funktionelle Gruppen an den Kupplungspartnern ausschließen. So werden beispielsweise Aldehyde und Ketone von dem Grignard-Reagenz angegriffen; das Vorhandensein von Nitro-Gruppen muss ebenfalls ausgeschlossen werden, da diese zur Reduktion der Grignard-Verbindung führen.

In der Negishi-Reaktion wird daher anstelle der Aryl-Grignard-Verbindungen ein Aryl-Zink-Reagenz ( $\text{Ar}^1\text{-ZnX}$ ) eingesetzt. Zusätzlich zu den Arylhalogeniden können in dieser Reaktion auch Aryltriflate als Kupplungspartner eingesetzt werden. Anders als bei der Kharasch-Reaktion werden bei der Negishi-Reaktion auch funktionelle Gruppen wie Aldehyde, Ketone, Ester, Amine und Nitrogruppen in den Edukten toleriert.



Die Stille-Reaktion bezeichnet die Kupplung von Arylstannanen ( $\text{Ar}^1\text{-SnR}_3$ ,  $\text{R} = \text{Me, Bu}$ ) mit Arylhalogeniden oder Aryltriflaten. Auch diese Reaktion zeichnet sich durch eine hohe Toleranz gegen weitere in den Edukten vorhandene funktionelle Gruppen, und damit eine große Vielseitigkeit, aus. Der hauptsächliche Nachteil der Stille-Reaktion besteht in der hohen Toxizität organischer Zinnverbindungen und Nebenprodukten, was eine aufwendige Aufarbeitung der Produkte notwendig macht.

Die heute wichtigste und wohl am häufigsten angewandte Methode zur Synthese unsymmetrischer Biaryle ist die sogenannte Suzuki-Kupplung. In dieser Reaktion werden aromatische Boronsäuren ( $\text{Ar}^1\text{-B(OH)}_2$ ) oder deren Ester mit Arylhalogeniden, Aryltriflaten oder Aryldiazoniumtetrafluoroboraten [162, 163] gekuppelt. Die Suzuki-Reaktion weist gegenüber den bisher beschriebenen Kreuzkupplungen eine Reihe von Vorteilen auf, weswegen sie auch für die hier beabsichtigte Kupplung ausgewählt wurde. Bezüglich ihrer Anwendungsbreite ist sie ähnlich vielseitig wie die Stille-Kupplung, verzichtet jedoch auf den Einsatz toxischer Zinnreagenzien. Die benötigten Boronsäuren sind durch Umsetzung von Aryllithium- oder Arylgrignardverbindungen mit Trimethylborat oder Triisopropylborat leicht herzustellen und einfach aufzureinigen. Direkte Methoden zur Synthese von Boronsäuren durch palladiumkatalysierte Umsetzung von Arylhalogeniden mit Dialkoxyboranen [164] und Alkoxydiboranderivaten [165-167] bieten einen Weg, metallorganische Zwischenstufen bei der Synthese der Boronsäuren zu umgehen.

Mechanistisch betrachtet weisen alle der beschriebenen Kreuzkupplungen einen ähnlichen Verlauf auf, welcher hier anhand der Suzuki-Kupplung kurz beschrieben werden soll [168].

Bei dem in der Suzuki-Reaktion verwendeten Katalysatorsystem handelt es sich in den meisten Fällen um Palladium(0)tetrakis-(triphenylphosphin), das entweder direkt eingesetzt wird, oder durch Reaktion eines Palladium(II)salzes mit überschüssigem Triphenylphosphin *in situ* in der Reaktionsmischung erzeugt wird [169]. Durch oxydative Addition des Arylhalogenids an den Palladium(0)-Komplex wird ein Arylpalladiumhalogenid gebildet. In diesem Schritt, welcher gleichzeitig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionskette darstellt, kann eine deutliche Abstufung der Reaktivität der verschiedenen Arylhalogenide beobachtet werden:  $\text{Ar-I} > \text{Ar-OTf} > \text{Ar-Br} \gg \text{Ar-Cl}$  [170]. Tatsächlich sind Arylchloride unter den üblichen Reaktionsbedingungen und Katalysatorsystemen inert, und können erst durch spezielle Wahl der an dem Palladium vorhandenen Liganden für die Suzuki-Kupplung zugänglich gemacht werden [171-173]. Vor allem sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche Phosphine wie Tri-(*tert*-butyl)-phosphin sind hier mit Erfolg verwendet worden [174-177].

Auch der Einsatz von Mikrowellenbestrahlung führt bei der Umsetzung von Arylchloriden zu einer Verbesserung der Ausbeuten [178].

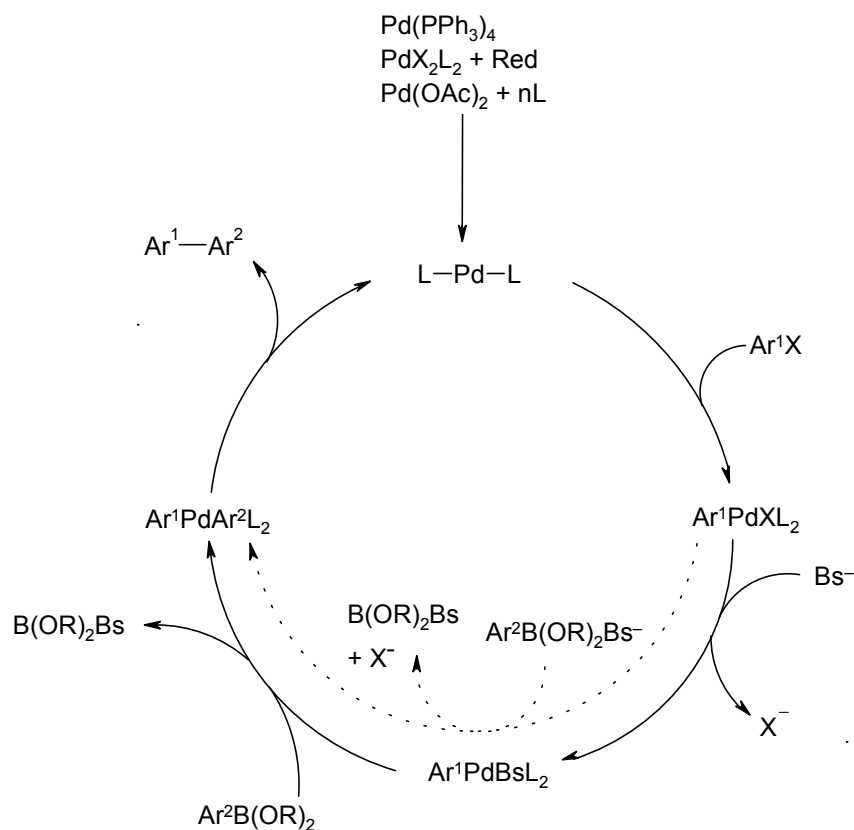


Abb. 25. Mechanismus der Suzuki-Kreuzkupplung (Bs = Base, L = Ligand).

Im nächsten Reaktionsschritt wird das Halogenid-Ion am Palladium-Komplex in einer Transmetallierungsreaktion gegen den Arylrest der Arylboronsäure ausgetauscht. Die Base kann dabei an verschiedenen Stellen in die Reaktion eingreifen. Einerseits kann die nur mäßig polare C-B-Bindung durch Überführung der Boronsäure in den  $\sigma$ -Komplex aktiviert werden. Andererseits kann aber auch das Halogen X durch die Base substituiert werden, wodurch ein hoch reaktiver Pd(II)-Komplex gebildet wird. Welcher Weg dominiert, ist abhängig von den Substituenten am Bor und nur für wenige Fälle geklärt [179]. Zu den am häufigsten verwendeten Basen gehören Kalium- oder Natriumcarbonat sowie Kaliumphosphat. Da diese Basen in rein organischen Lösungsmitteln kaum löslich sind, wird bei der Suzuki-Reaktion oft mit einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Toluol gearbeitet, dem als Lösungsvermittler Tetrahydrofuran zugesetzt wird. Für den Fall, dass die eingesetzten Arylhalogenide durch stark polare Gruppierungen wie Carbonsäurereste wasserlöslich werden, kann auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln ganz verzichtet werden, und die Durchführung der Kupplungsreaktion gelingt bei Verwendung eines ligandfreien Palladiumkatalysators in wässriger Lösung [180].

Im letzten Reaktionsschritt erfolgt die reduktive Eliminierung des Biaryls unter Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies.

Gerade die Reaktivitätsabstufung der verschiedenen Halogene in dem einleitenden Reaktionsschritt sollte in der geplanten Reaktion bei Einsatz von zwei Äquivalenten Biphenylboronsäuredimethylester (**36**) eine selektive Substitution der Iodfunktionalitäten des 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluorens (**35**) ermöglichen.

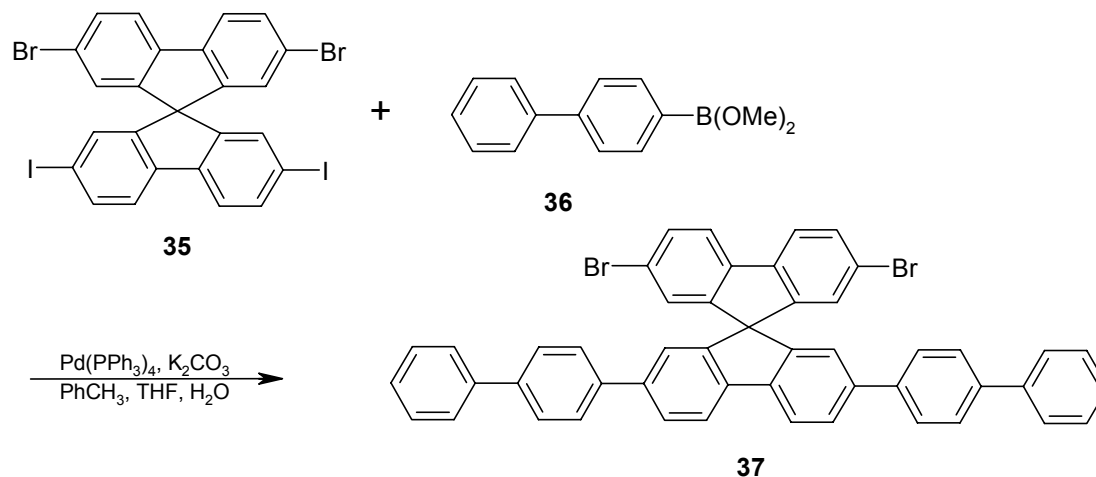


Abb. 26. Synthese von 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (**37**).

Tatsächlich gelingt die Synthese von 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (**37**) durch Suzuki-Kupplung von 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**) mit Biphenylboronsäuredimethylester (**36**) unter Anwendung des Palladiumtetrakis-(triphenylphosphin)katalysators und Kaliumcarbonat als Base in dem Lösungsmittelgemisch Toluol/THF/Wasser in einer Ausbeute von 70 %. Die Verbindung zeigt im Dünnschichtchromatogramm einen stark fluoreszierenden blauen Fleck mit einem R<sub>f</sub>-Wert von 0.23 (33% Dichlormethan in Hexan). Die bei der Reaktion in geringer Menge entstehenden unvollständig oder mehrfach gekuppelten Nebenprodukte können durch Umkristallisation aus Dichlormethan entfernt werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR des 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluorens (**37**) zeigt im Bereich der aromatischen Protonen insgesamt 9 Signale, deren Intensitätsverhältnisse mit der Symmetrie der Verbindung konsistent sind. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Spektren von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**34**) und 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spirosexiphenyl, **2**).

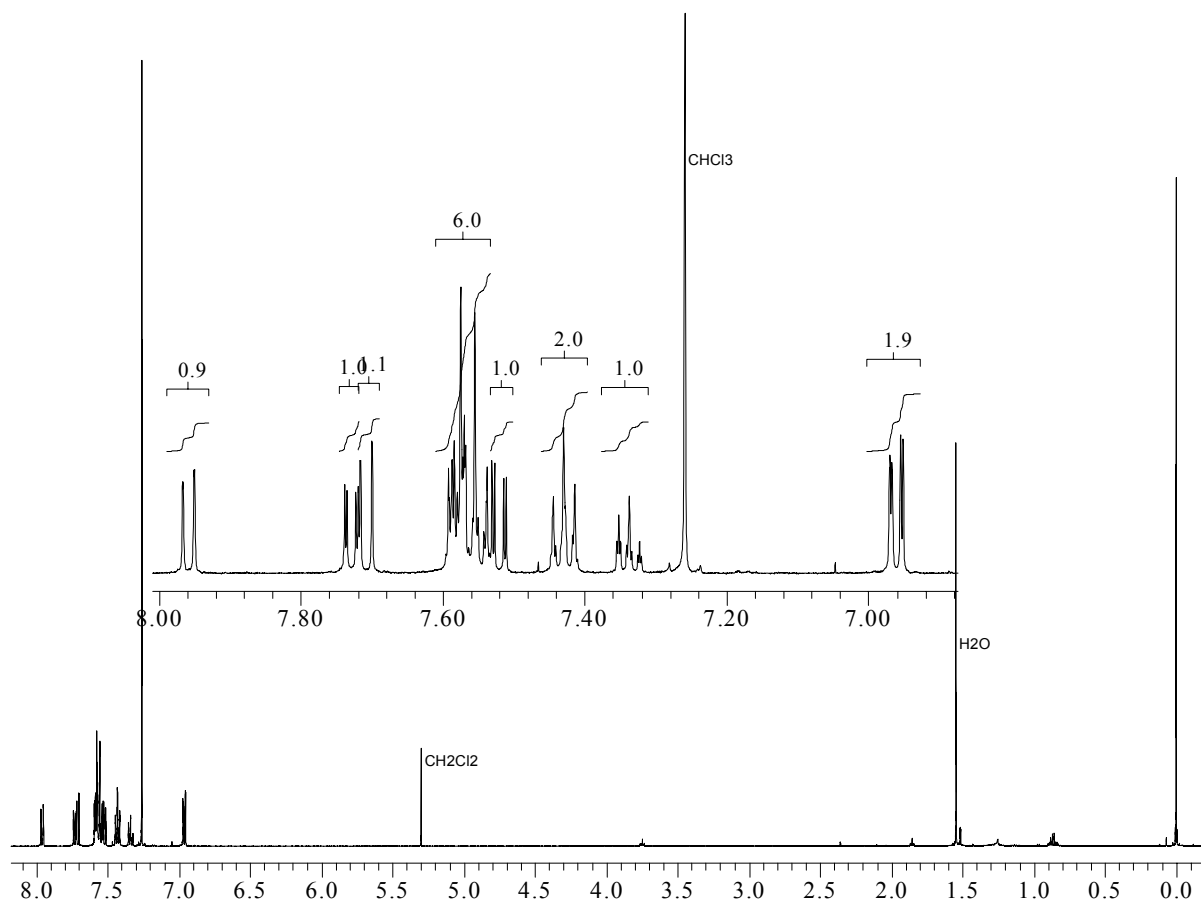


Abb. 27. <sup>1</sup>H-NMR des 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (**37**).

Die Protonen 1 und 8 und 1' und 8' bilden jeweils ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 6.95$  und  $\delta = 6.97$ . Die beiden endständigen para-Protonen des Biphenylsystems können dem bei  $\delta = 7.34$  erscheinenden Signal zugeordnet werden, welches durch die Kopplung mit den ortho- und meta-ständigen Protonen ein Triplet vom Triplet bildet. Die restlichen Protonen des Biphenyl-Substituenten zeigen sich in den Multipletts bei  $\delta = 7.43$  und  $\delta = 7.53 - 7.60$ . Das sich zwischen diesen Signalen befindende Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.52$  wird durch die neben dem Bromsubstituenten im Spiro-Grundgerüst vorhandenen Protonen in 3- und 6-Position hervorgerufen. Die Protonen 3' und 6' bilden ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.73$  und die Protonen 4' und 5' sowie 4 und 5 zeigen jeweils ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.96$  und  $\delta = 7.71$ .

Die im aliphatischen Bereich noch sichtbaren Signale bei  $\delta = 5.30$  und  $\delta = 1.54$  können noch vorhandenen Resten des für die Umkristallisation verwendeten Lösungsmittels Dichlormethan und Wasserspuren zugeordnet werden. Wie auch bei den folgenden Synthesen noch gezeigt werden wird, ist es nur schwer möglich, letzte Lösungsmittelreste aus den Produkten zu entfernen. Selbst nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum bei erhöhten Temperaturen können

in den Kernresonanzspektren immer noch Lösungsmittelsignale gefunden werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sämtliche Derivate des Spirobifluorens dazu neigen, Lösungsmittelmoleküle stabil in ihren Kristallverband einzubauen. Durch die senkrechte Anordnung der beiden Fluorenhälften bilden sich im Kristallsystem Hohlräume aus, in welche kleine Moleküle eingelagert werden können. Diese Eigenschaft des Spirobifluorens und seiner Derivate ist in der Literatur beschrieben und die Bildung von Kohlenwasserstoff-Wirtsgittern bereits als mögliche Methode zur Trennung isomerer und homologer Kohlenwasserstoffe diskutiert worden [181, 182].

Im letzten Reaktionsschritt wird an den noch bromierten 2- und 7-Positionen von **37** eine Substitution mit Diphenylamin vorgenommen. Auch für diese Reaktion wurde eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion eingesetzt, welche unter dem Namen Hartwig-Buchwald-Reaktion bekannt ist [183]. In dieser Reaktion wird, analog den Übergangsmetallkatalysierten Aryl-Kreuzkupplungen, ein Arylhalogenid mit einem primären oder sekundären Amin verknüpft.

Der Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Aminierungsreaktion verläuft weitestgehend analog dem Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung, allerdings besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion hier nicht in der oxydativen Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkomplex, sondern in der reduktiven Eliminierung des Di- oder Triarylamines aus dem Katalysatorkomplex [184, 185], wobei die Phosphinliganden einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung haben. Auch bei der Aminierung hat sich ähnlich der Suzuki-Kupplung von Arylchloriden die Verwendung von sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Ligandsystemen wie Tri-(*tert*-butyl)-phosphin oder Di-(*tert*-butyl)-biphenyl-2-yl-phosphin [186] als vorteilhaft erwiesen, wobei für die gemischten Phosphine heute effiziente Eintopfsynthesen bekannt sind [187]. Für die Aufnahme des bei der Spaltung der Amin-H-Bindung bei Anlagerung an den Katalysatorkomplex freiwerdenden Protons ist die Anwendung starker Basen notwendig, hier werden im allgemeinen Alkoholate wie Natrium-*tert*-butylat oder auch Silylamide eingesetzt [188, 189]. Als Lösungsmittel für die Reaktion haben sich Toluol oder Xylol bei Temperaturen von 80 °C bis 140 °C bewährt.

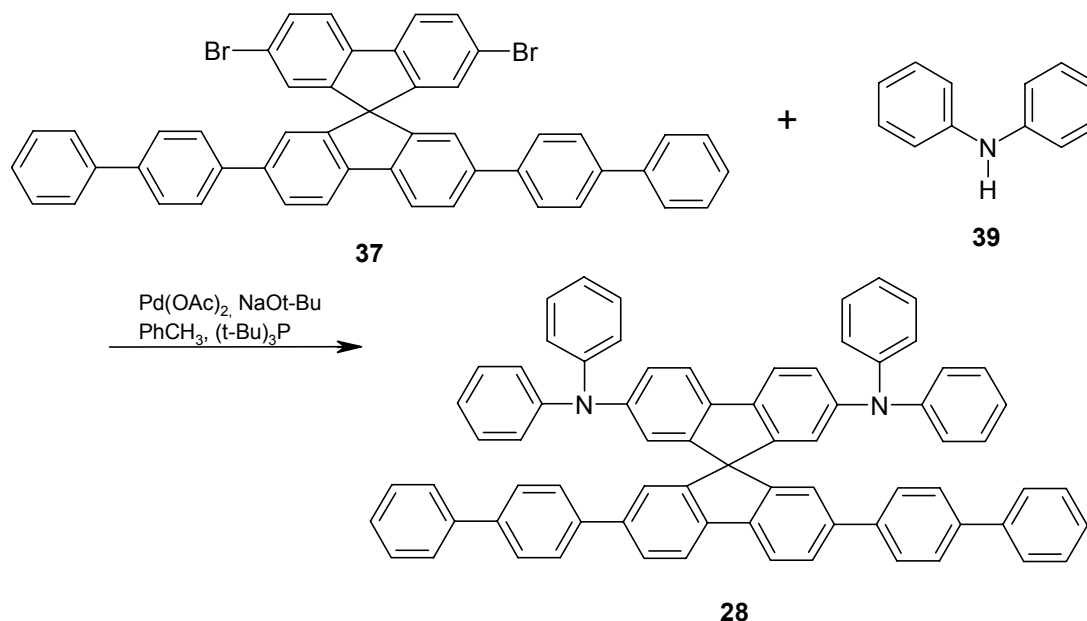


Abb. 28. Synthese von 2,7-Bis-(*N,N*-diphenylamino)-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-DPSP, **28**).

Für die Synthese des Spiro-DPSP (**28**) wurde **37** mit Diphenylamin (**39**) und Natrium-*tert*-butylat in Anwesenheit des Katalysators Bis-(tri-*tert*-butylphosfin)-palladium in Toluol bei 120 °C umgesetzt. Als Palladiumquelle wurde Palladiumacetat verwendet und der katalytisch aktive Komplex direkt in der Reaktionslösung erzeugt. Die Reaktion ist bereits nach kurzer Zeit vollständig abgelaufen, nach 15 min kann im Dünnschichtchromatogramm (10% Essigester in Hexan) nur noch der Produktfleck mit einem  $R_f$ -Wert von 0.13 registriert werden. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Dioxan konnte **28** als feinkristallines Pulver in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden.

Das in Abb. 29 dargestellt <sup>1</sup>H-NMR von Spiro-DPSP zeigt im aromatischen Bereich insgesamt 10 Signalgruppen für die Protonen der Verbindung. Die Symmetrie der Verbindung hat zur Folge, daß für die insgesamt 50 vorhandenen Protonen eine Integralsumme von 25 erhalten wird. Bei der Angabe der Signalintensitäten ist daher neben der aus der Integration der Signale erhaltenen relativen Protonenzahl die wahre Zahl in Klammern angegeben. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen kann anhand von Vergleichen mit den Spektren von 2,2',7,7'-Tetrakis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spirosexiphenyl, **2**) und 2,2',7,7'-Tetrakis-(*N,N*-diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (**5**, R = Phenyl) [190] durchgeführt werden.

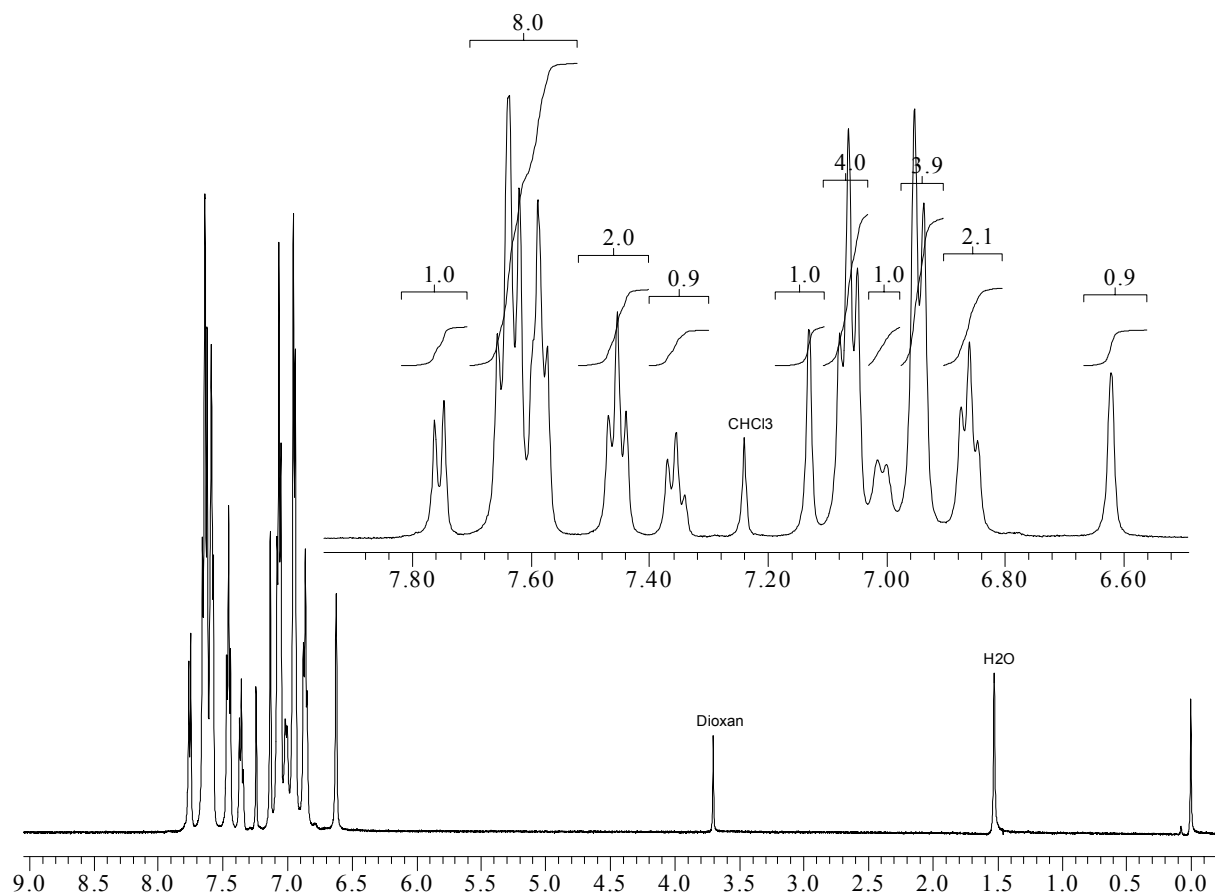


Abb. 29.  $^1\text{H-NMR}$  von 2,7-Bis-(*N,N*-diphenylamino)-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-DPSP, **28**).

Das am stärksten tieffeldverschobene Dublett bei  $\delta = 7.76$  wird durch die in 4'- und 5'-Position befindlichen Protonen verursacht. Das Multiplett bei  $\delta = 7.55 - 7.68$  mit einer Protonenanzahl von 8 (16) ist auf eine Überlagerung von Protonen des Biphenyl-Substituenten mit dem für die Protonen 4 und 5 sowie 3' und 6' zu erwartenden Dubletts von Dubletts zurückzuführen. Auch das bei  $\delta = 7.45$  erscheinende Pseudo-Triplett sowie das Triplett bei  $\delta = 7.36$  wird durch die biphenylischen Protonen verursacht, wobei das letztere Signal aufgrund der Intensität und des Aufspaltungsmusters den in para-Position endständigen Protonen zuzuordnen ist. Die ortho-, meta- und para-Protonen der Phenylaminsubstituenten bilden ein Dublett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 6.94$  sowie ein Pseudo-Triplett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.06$  und ein Triplett der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 6.86$ , wobei die genaue Zuordnung durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen des Anilins getroffen wurde [191]. Die Protonen 3 und 6 zeigen ein Dublett der Intensität 1 (2) bei  $\delta = 7.00$ ; ebenso bilden die Protonen 1' und 8' sowie 1 und 8 jeweils ein Dublett der Intensität 1 (2) bei  $\delta = 7.13$  und  $\delta = 6.62$ . Ähnlich wie im Falle von **37** können auch bei dieser Verbindung letzte Reste des für die

Umkristallisation verwendeten Lösungsmittels Dioxan trotz mehrtägigem Trocknen im Vakuum nicht vollständig entfernt werden und zeigen sich im Spektrum in einem Singulett bei  $\delta = 3.7$ . Das Signal bei  $\delta = 1.5$  wird durch Wasserspuren in dem für die Aufnahme verwendeten Lösungsmittel (Deuteriochloroform) verursacht.

#### 4.2.2 Synthese von Spiro-SPO (29)

Auch die Synthese von Spiro-SPO (29) wird ausgehend von 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (34) durchgeführt. Die für den Aufbau des Oxadiazol-Heterocyclus benötigte Carbonsäuregruppe wird über eine zweistufige Synthese in die nicht-halogenierte Hälfte des Spirobifluorengrundgerüsts eingeführt. Hierzu wird 34 zunächst in einer Friedel-Crafts Reaktion mit Acetylchlorid in das 2-Acetyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (39) überführt. Die Reaktion wird analog der von Haas und Prelog beschriebenen Diacetylierung des Spirobifluorens in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführt.

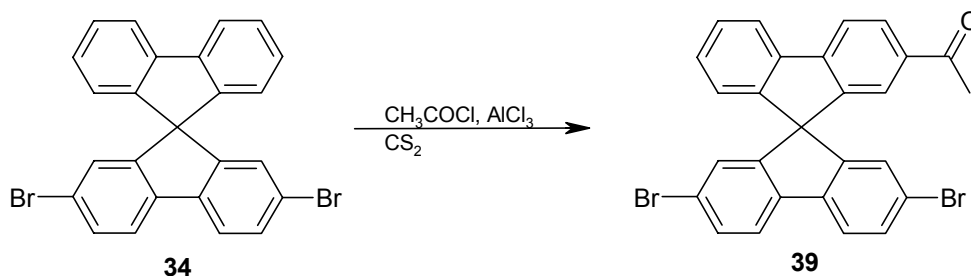


Abb. 30. Synthese von 2-Acetyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (39).

Nach wässriger Aufarbeitung, Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan und Auskochen der noch leicht rötlich gefärbten Produktfraktion mit Ethanol kann 39 in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden.

Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigt im aromatischen Bereich vier Signale, die in der Intensität jeweils 2 Protonen entsprechen. Von diesen vier Signalen gehören drei zu den Protonen der symmetrisch dibromierten Fluorenhälfte. Das Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.51$  ist aufgrund seiner Kopplungskonstanten den Protonen in 3'- und 6'-Position zuzuordnen. Ebenso ergibt sich die Zuordnung der Dubletts bei  $\delta = 7.69$  und  $\delta = 6.80$  zu den Protonen in 4'- und 5'- sowie in 1' und 8'-Position. Die übrigen 5 Signale entsprechen in ihrer Intensität jeweils 1 Proton und sind ebenso wie das Multipllett bei  $\delta = 7.91$  den Protonen in der monoacetylierten Fluorenhälfte zuzuordnen. Das Proton in 1-Position liefert ein schwach aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 7.32$ , das Proton in 8-Position ein stark aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 6.75$ . Die Pseudo-Tripletts bei  $\delta = 7.44$  und  $\delta = 7.22$  können den Protonen in 6-/7-Position zugeordnet werden; das sich



neben der Acetylgruppe in Position 3 befindende Proton liefert ein stark tieffeldverschobenes Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.03$ . Die Protonen in 4- und 5 Position schließlich fallen zu dem Multipllett bei  $\delta = 7.91$  zusammen. Die Acetylgruppe liefert ein Singulett bei  $\delta = 2.50$ .

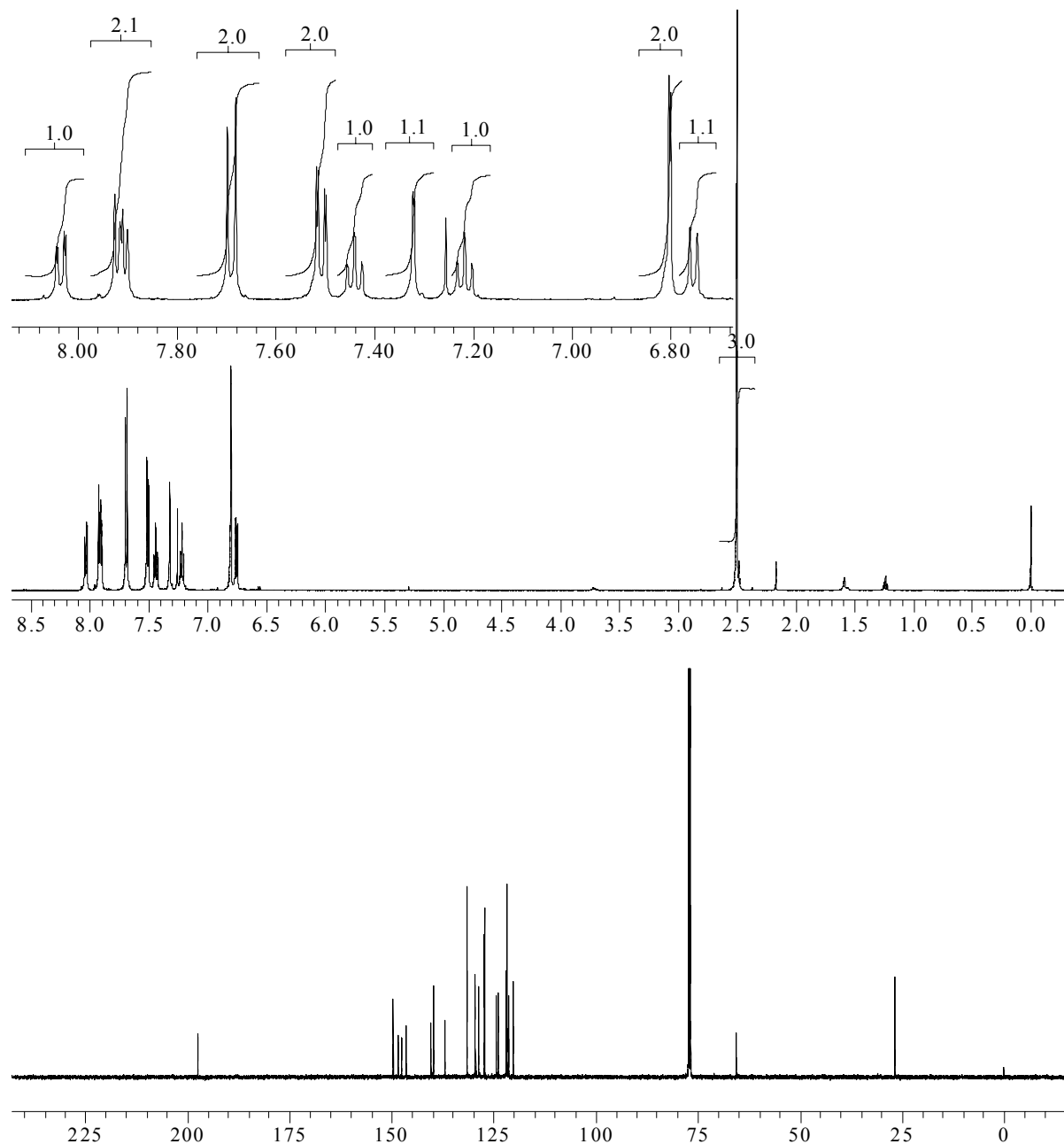


Abb. 31.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR von 2-Acetyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (**39**).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigt als charakteristische Signale die Resonanzen der Acetylgruppe bei  $\delta = 197.4$  und  $\delta = 26.7$ , sowie das Spiro-Kohlenstoffatom bei  $\delta = 65.5$  und das quartäre bromierte Kohlenstoffatom in 2'-Position bei  $\delta = 120.2$ . Die übrigen 10 primären C-Atome liegen im Bereich von  $\delta = 121-131$ , die 7 quartären C-Atome im Bereich von  $\delta = 136-150$ .

Im nächsten Reaktionsschritt wird die Acetylgruppe durch einen Haloform-Abbau mit alkalischer Hypobromidlösung zu 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (**40**) oxydiert.

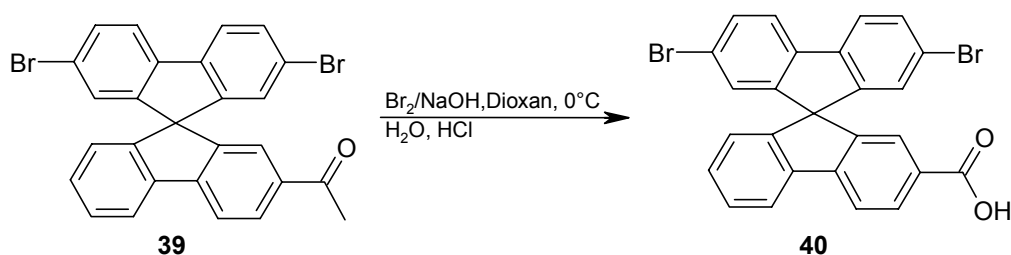


Abb. 32. Synthese von 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (**40**).

Durch die gezeigte Reaktion war **40** nach Umkristallisation aus Ethanol in einer Ausbeute von 84 % zugänglich.

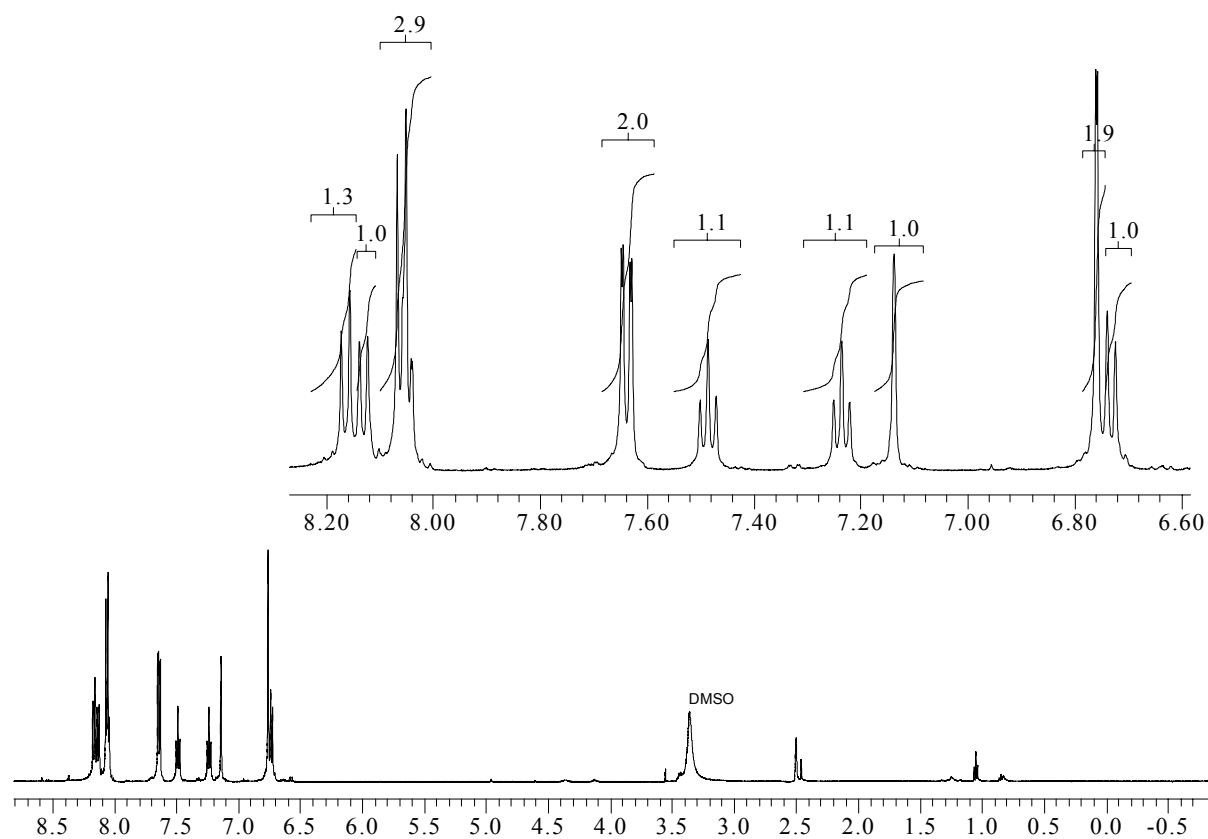


Abb. 33.  $^1\text{H-NMR}$  von 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (**40**).

Bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Verbindung in Chloroform mussten die Kernresonanzspektren in DMSO aufgenommen werden. Das in Abb. 33 gezeigte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt insgesamt 9 Signale im aromatischen Bereich. Die 6 Signale, welche in der Intensität jeweils einem Proton entsprechen, sind den Protonen der einfach mit der Carboxylatgruppe substituierten Fluorenhälfte zuzuordnen. Das Proton in 1-Position, welches keinen

direkten Nachbarn besitzt, zeigt sich als Singulett bei  $\delta = 7.14$ . Die Protonen in 4- und 5-Position erzeugen aufgrund ihrer chemischen Umgebung stark tieffeldverschobene Resonanzen bei  $\delta = 8.16$  und  $\delta = 8.13$ . Das Proton in 8-Position hingegen verursacht ein hochfeldverschobenes Dublett bei  $\delta = 6.73$ . Die bei  $\delta = 7.49$  und  $\delta = 7.24$  auftretenden Triplets sind den Protonen in 6 bzw. 7-Position zuzuordnen.

Für die symmetrisch dibromierte Fluorenhälfte finden sich 2 Signale, die jeweils 2 Protonen entsprechen. Die Protonen H-3' und H-6' bilden ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.64$ , die Protonen H-1' und H-8' ein einfaches Dublett bei  $\delta = 6.76$ . Die Protonen an 4'- und 5'-Position bilden zusammen mit dem Proton H-3 ein Multiplett bei  $\delta = 8.05$ .

Für den Aufbau von Oxadiazol-Heterocyclen sind in der Literatur zahlreiche Methoden beschrieben [192]. Die hier gewünschte Synthese eines 2,5-Diaryloxadiazols kann, wie in Abb. 34 gezeigt, auf verschiedenen Wegen erreicht werden.

Die älteste bekannte Möglichkeit basiert auf der Umsetzung aromatischer Carbonsäurederivate wie beispielsweise Carbonsäurechloride mit Hydrazin im Verhältnis 2:1 zu dem offenkettigen Diacylhydrazin [193, 194]. Im Falle einer unsymmetrischen Substitution der beiden Arylsysteme kann dieser Schritt in zwei Stufen unterteilt werden. In einer sich anschließenden Kondensationsreaktion wird das 1,2-Diacylhydrazin zum Oxadiazol cyclisiert. Die Cyclisierung kann durch Einwirkung stark wasserentziehender Reagenzien oder durch Erhitzen des 1,2-Diacylhydrazins über den Schmelzpunkt hinweg erreicht werden. Als Kondensationsmittel sind unter anderem Phosphorylchlorid [195], rauchende Schwefelsäure [196] oder Phosphorpentoxyd [197] eingesetzt worden. Die Isolierung der 1,2-Diacylhydrazine ist nicht immer unbedingt notwendig, sondern die Dehydratisierung kann ausgehend von Monoacylhydrazinen und Carbonsäurederivaten in einem Reaktionsschritt erfolgen [196].

Infolge der drastischen Reaktionsbedingungen vor allem des Cyclisierungsschrittes sind die über diese Route erreichbaren Ausbeuten allerdings einer starken Variation unterworfen. Ebenso können Nebenreaktionen wie Sulfonierungen oder weitergehende Dehydratisierungen zu Aminocarbonyl- oder Cyanogruppen stattfinden [198]. Auch der rein thermische Ringchluss wird oftmals von unerwünschten Nebenreaktionen begleitet.

Eine andere Möglichkeit zum Aufbau diarylsubstituierter 1,3,4-Oxadiazole besteht in der Umsetzung aromatischer Hydrazone mit Carbonsäurechloriden zu Acylhydrazonen, die in einem anschließenden Reaktionsschritt unter Einwirkung eines Oxydationsmittels cyclisiert werden. Als Oxydationsmittel können die elementaren Halogene wie Chlor [199] oder Brom

in Eisessig/Natriumacetat [200], aber auch das System Kaliumiodid/Iod [201] in alkalischem Medium eingesetzt werden. Gute Ausbeuten wurden auch mit Blei(IV)acetat erzielt [202].

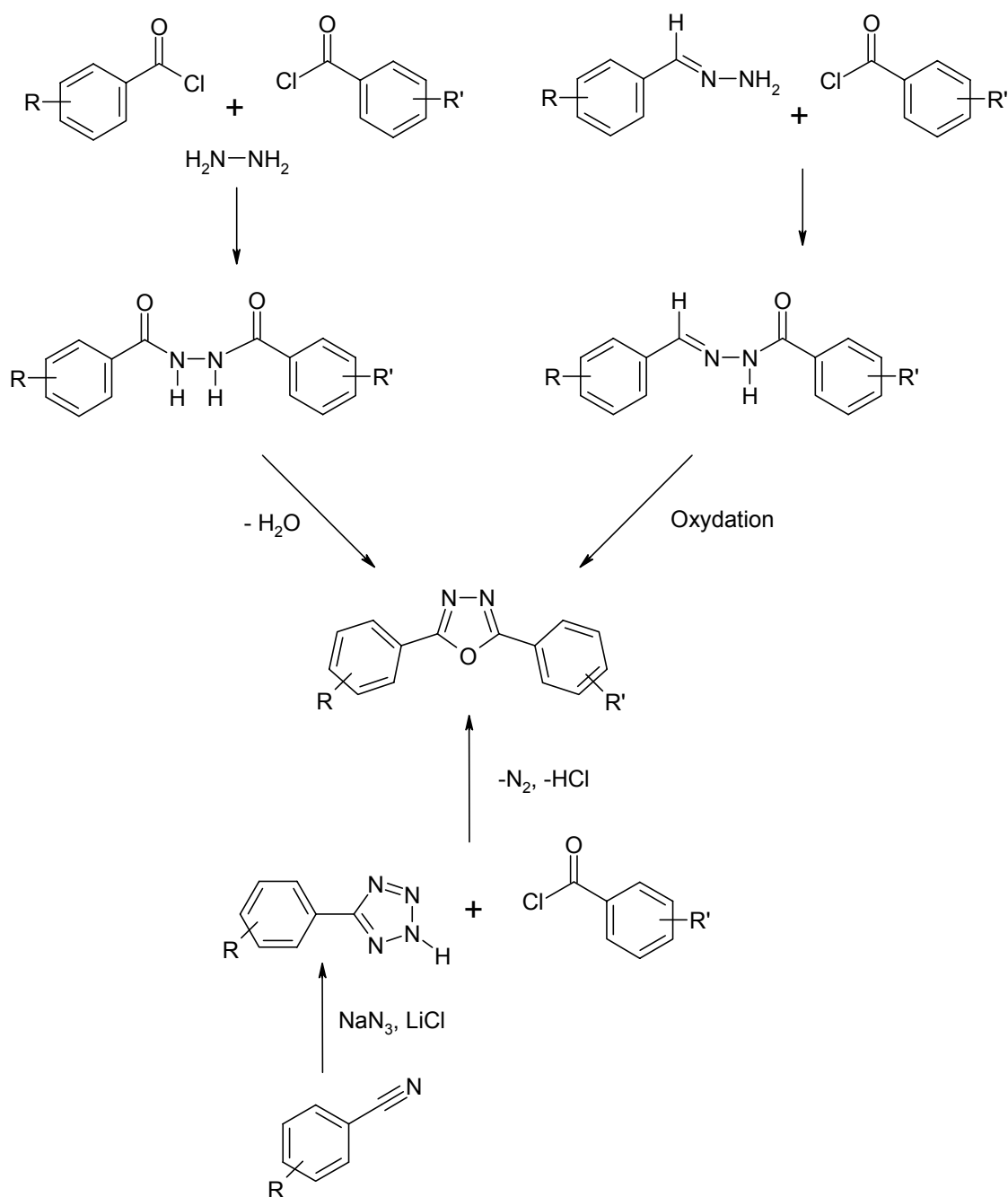


Abb. 34. Synthesewege zum Aufbau von 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazolen.

Ein genereller Nachteil dieser beiden Methoden besteht jedoch darin, dass zum Aufbau des Oxadiazolsystems zwei Reaktionsschritte benötigt werden. Eine sehr milde und in exzellenten Ausbeuten bei meist sehr reinen Endprodukten verlaufende Reaktion zur Synthese des Oxadiazolsystems ist die Ringumwandlung von Tetrazolen [203-205]. Die als Edukte benötigten Tetrazole sind in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von aromatischen Nitrilen mit Alkali-

aziden zugänglich [206]. Diese Reaktion liefert vor allem bei Anwendung aprotischer dipolarer Lösungsmittel wie DMF sehr gute Ausbeuten [207]. Eine weitere Steigerung der Ausbeute kann durch die Zugabe von Phasentransferkatalysatoren wie Triethylammoniumchlorid erreicht werden [208].

Mechanistisch verläuft die Reaktion des Tetrazols mit dem Carbonsäurechlorid zunächst unter Acylierung des Tetrazols in 2-Position und Abspaltung von HCl. Nach Ringöffnung und Stickstoffeliminierung werden intermediär N-Acylnitrilimine gebildet, die durch 1,5-Elektrocyclisierung zu dem 1,3,4-Oxadiazol reagieren [192]. Der Verlauf der Reaktion ist in Abb. 35 dargestellt.

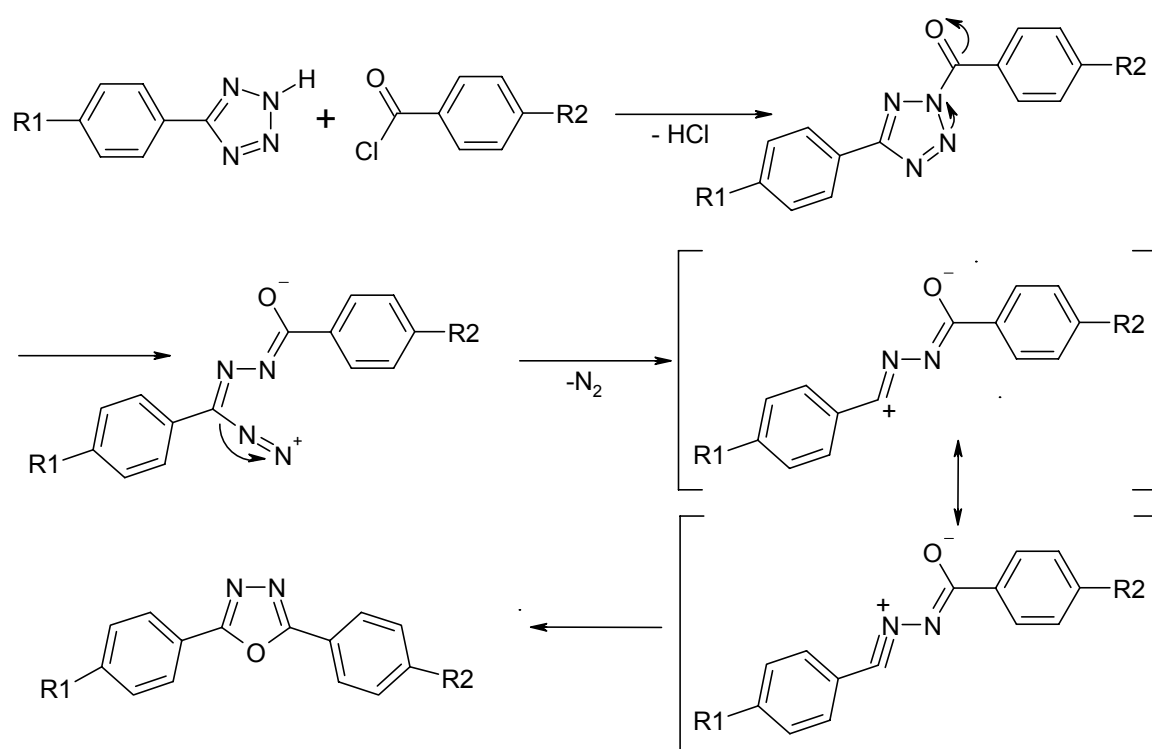


Abb. 35. Mechanismus der Synthese von 2,5-Diaryl-1,3,4-Oxadiazolen aus Tetrazolen.

Da sich diese Methode vor allem für die Synthese von in 2- und 5- Stellung unsymmetrisch substituierten Oxadiazolen bewährt hat, die über die 1,2-Diacylrouten nur schwierig herzustellen sind, wurde sie für die Synthese des 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**43**) eingesetzt. Hierzu wurde **40** zunächst durch Reaktion mit Thionylchlorid und katalytischen Mengen DMF in das Carbonsäurechlorid **41** überführt, und dieses anschließend ohne weitere Reinigung in Pyridin mit 5-(4-*tert*-Butylphenyl)-tetrazol (**42**) umgesetzt. Das für diese Umsetzung benötigte Tetrazol wurde zuvor durch Reaktion von 4-*tert*-Butylbenzonnitril mit Natriumazid, Lithiumchlorid und Triethylammoniumchlorid in

DMF in einer Ausbeute von 50 % nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser erhalten. Die gezeigte Reaktionsfolge liefert **43** als leicht beiges, blau fluoreszierendes Pulver mit einem  $R_f$ -Wert von 0.13 (Dichlormethan) in einer Ausbeute von 84 %.

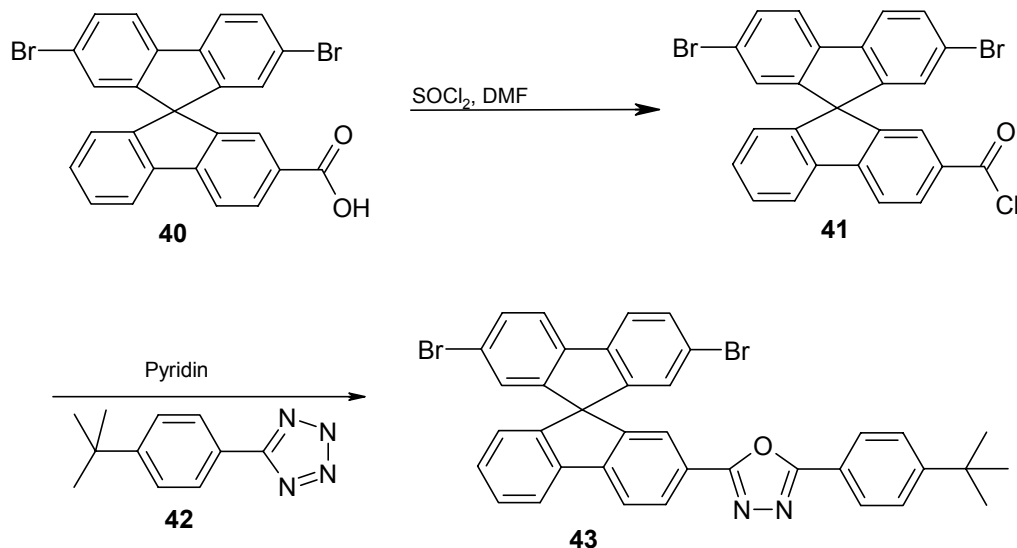


Abb. 36. Synthese von 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**43**).

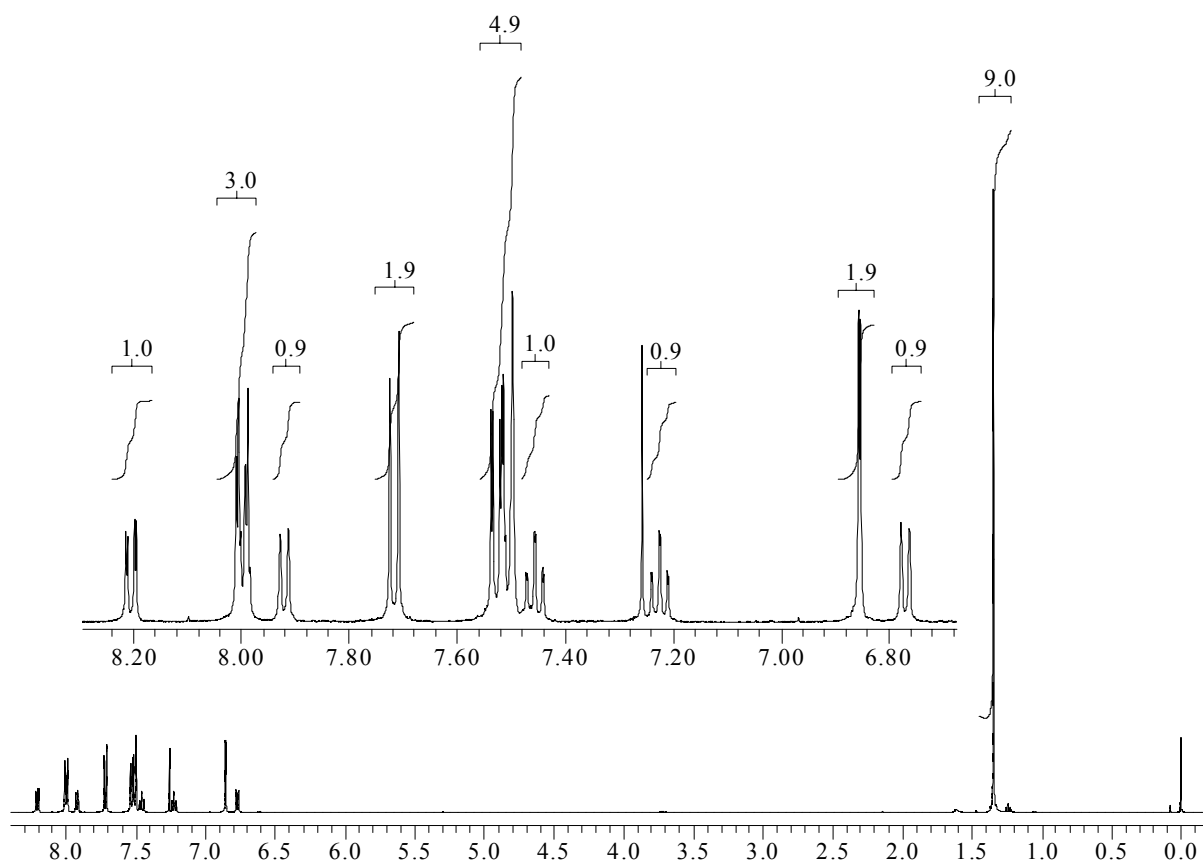


Abb. 37.  $^1\text{H-NMR}$  von 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**43**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **43** zeigt 9 Signale im aromatischen Bereich sowie ein Singulett bei  $\delta = 1.34$ , welches den aliphatischen Protonen der *tert*-Butylgruppe entspricht. Das Dublett bei  $\delta = 7.72$  kann aufgrund seiner Intensität und Kopplungskonstanten den Protonen H-4' und H-5' der symmetrisch dibromierten Fluorenhälfte zugeordnet werden; ebenso bilden die Protonen H-1' und H-8' ein Dublett bei  $\delta = 6.85$ . Die Protonen H-3' und H-6' überlagern sich zusammen mit dem Proton H-1 und den zwei in ortho-Stellung zur *tert*-Butylgruppe befindlichen phenylischen Protonen zu dem Multiplett bei  $\delta = 7.49 - 7.55$ . Auch das Proton H-4 bildet zusammen mit den in ortho-Stellung zum Oxadiazolssystem befindlichen Protonen der *tert*-Butylphenylgruppe ein Multiplett bei  $\delta = 8.00$ . Die stärkste Tieffeldverschiebung zeigt das sich neben der Oxadiazolgruppe am Spirogrundkörper befindliche Proton in 3-Position. Dieses bildet durch Kopplung mit den Protonen in 4- und 1-Position ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.20$ . Die zwei Protonen H-6 und H-7 erzeugen zwei Dubletts von Triplets bei  $\delta = 7.46$  und  $\delta = 7.22$ , das Proton in 5-Position ein Dublett bei  $\delta = 7.92$ . Das stark hochfeldverschobene Dublett bei  $\delta = 6.77$  ist im Einklang mit den an den bereits besprochenen Verbindungen gemachten Beobachtungen dem Proton in 8-Position zuzuordnen.

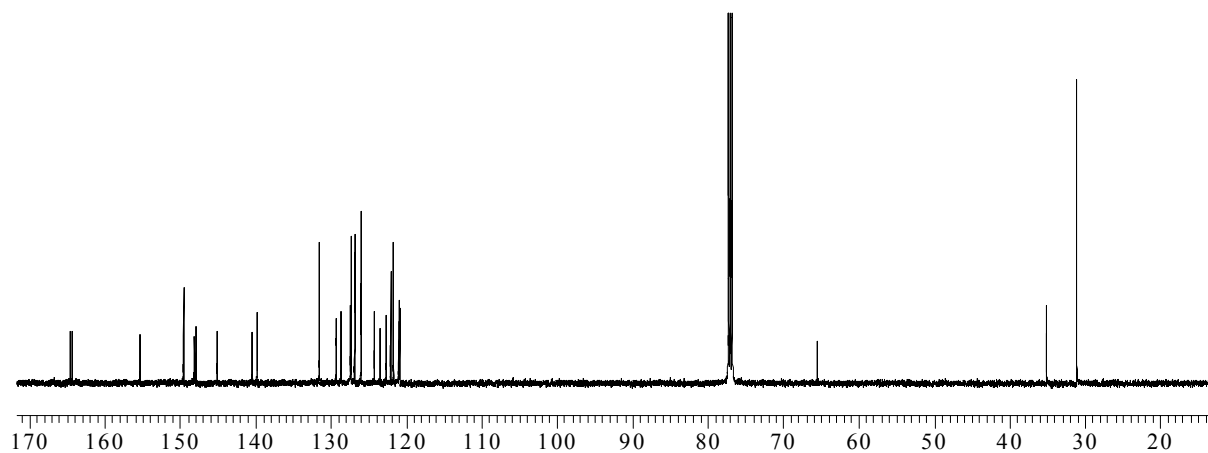


Abb. 38.  $^{13}\text{C}$ -NMR von 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirofluoren (**43**).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigt als charakteristische Signale die stark tieffeldverschobenen Kohlenstoffatome in 2- und 5-Position des Oxadiazolsystems bei  $\delta = 164.59$  und  $\delta = 164.27$ . Die starke Tieffeldverschiebung dieser Kohlenstoffatome steht im Einklang mit quantenchemischen Berechnungen [209] die für diese Atome ein Elektronendichteminimum erwarten lassen. Weitere charakteristische Signale sind das Spiro-Kohlenstoffatom bei  $\delta = 65.51$  sowie die Resonanzen der *tert*-Butylgruppe bei  $\delta = 35.06$  (C) und  $\delta = 31.10$  ( $\text{CH}_3$ ).

Im letzten Reaktionsschritt der Synthese von Spiro-SPO (**29**) erfolgt der Aufbau des als Emitter dienenden Sexiphenylsystems durch eine Suzuki-Kupplung von **43** mit Biphenylboronsäuredimethylester. Hierbei wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **37** angewandt. Nach Chromatographie des Rohproduktes konnte Spiro-SPO (**29**) mit einem  $R_f$ -Wert von 0.20 als weißes, im ultravioletten Licht stark blau fluoreszierendes Pulver in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.

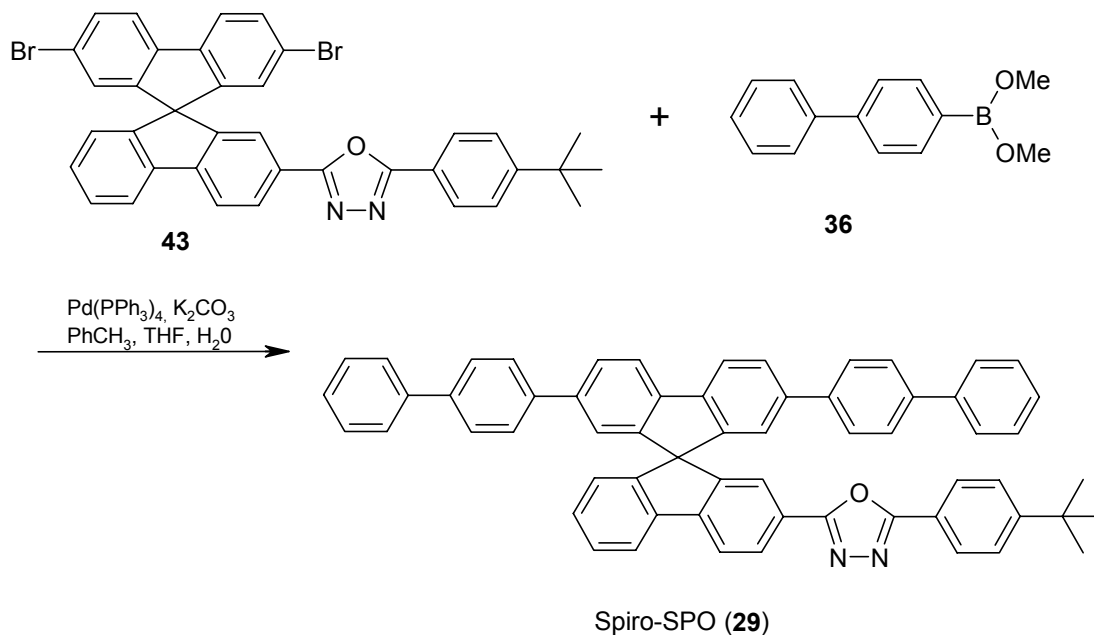


Abb. 39. Synthese von 2',7'-Bis-(biphenyl-4-yl)-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-SPO, **29**).

Für die postulierte Struktur von **29** wird im  $^1\text{H-NMR}$  eine Summe von 44 Protonen erwartet. Dies konnte experimentell verifiziert werden. Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigt 9 Signale im aromatischen Bereich mit einer Summe der Intensitätsverhältnisse von 35 Protonen sowie ein Singulett der endständigen *tert*-Butylgruppe bei  $\delta = 1.32$ , welches 9 Protonen entspricht. Charakteristisch ist auch hier wieder das stark tieffeldverschobene Proton H-3, welches mit den Protonen H-4 und H-1 zu einem Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.22$  koppelt. Ebenso bilden die Protonen H-3' und H-6' der symmetrisch substituierten Fluorenhälfte durch Kopplung mit den Protonen H-4' und H-5' sowie H-1' und H-8' ein Dublett vom Dublett der Intensität 2 bei  $\delta = 7.72$ . Die Protonen H-1' und H-8' bilden infolge der Kopplung mit H-3' und H-6' ein schwach aufgespaltenes Dublett der Intensität 2 bei  $\delta = 7.01$ . Die para-ständigen Protonen des Biphenyl-Substituenten können analog der für die Verbindungen **37** und **28** getroffenen Zuordnungen dem Triplet der Intensität 2 bei  $\delta = 7.30$  zugeordnet werden. Das Proton H-1 bildet ein schwach aufgespaltenes Dublett der Intensität 1 bei  $\delta = 7.61$ ; das Proton H-8 ein stark auf-



gespaltenes Dublett bei  $\delta = 6.88$ . Die übrigen Protonen der Verbindung überlagern sich zu zwei Multiplettsignalen der Intensität 19 bei  $\delta = 7.36 - 7.58$  und der Intensität 6 bei  $\delta = 7.92 - 8.06$ .

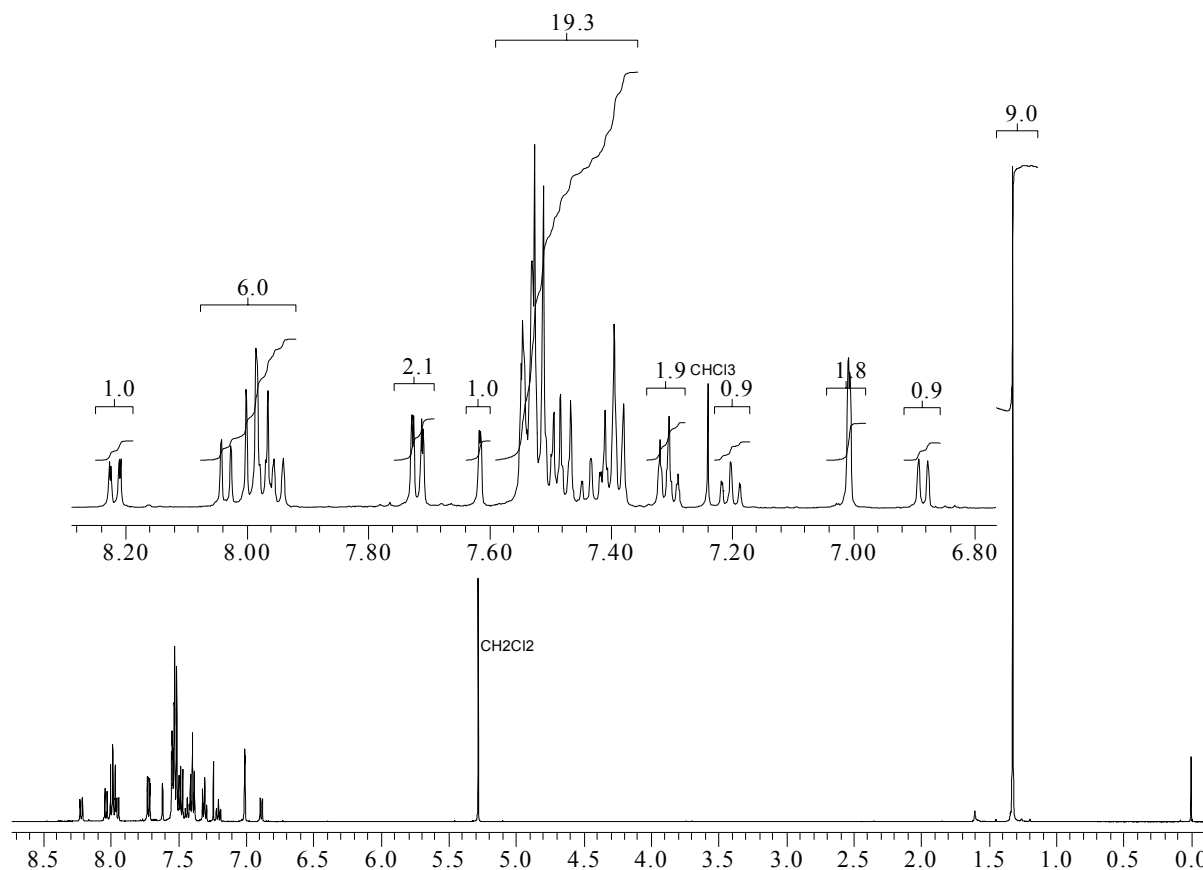


Abb. 40.  $^1\text{H-NMR}$  von Spiro-SPO (29).

Abb. 41 zeigt das  $^{13}\text{C-}$  sowie das  $^{13}\text{C-APT-NMR}$  von Spiro-SPO (29). Das APT-Experiment erlaubt die Zuordnung der Signale zu quartären C-Atomen, CH-,  $\text{CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen, wobei CH- und  $\text{CH}_3$ -Gruppen Signale mit positiver Amplitude, quartäre C-Atome und  $\text{CH}_2$ -Gruppen hingegen Signale mit negativer Amplitude ergeben. Deutlich zu erkennen sind wiederum die zwei stark tieffeldverschobenen quartären Kohlenstoffe des Oxadiazolsystems bei  $\delta = 164.48$  und  $\delta = 164.46$ . Die *tert*-Butylgruppe liefert zwei Signale für das quartäre C-Atom und die  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei  $\delta = 35.01$  und  $\delta = 31.07$ ; das Spiro-Kohlenstoffatom ein Signal bei  $\delta = 66.05$ . In der Summe zeigt das  $^{13}\text{C-NMR}$  17 quartäre Kohlenstoffatome sowie 17 CH-Gruppen, was mit der erwarteten Struktur in Einklang steht.

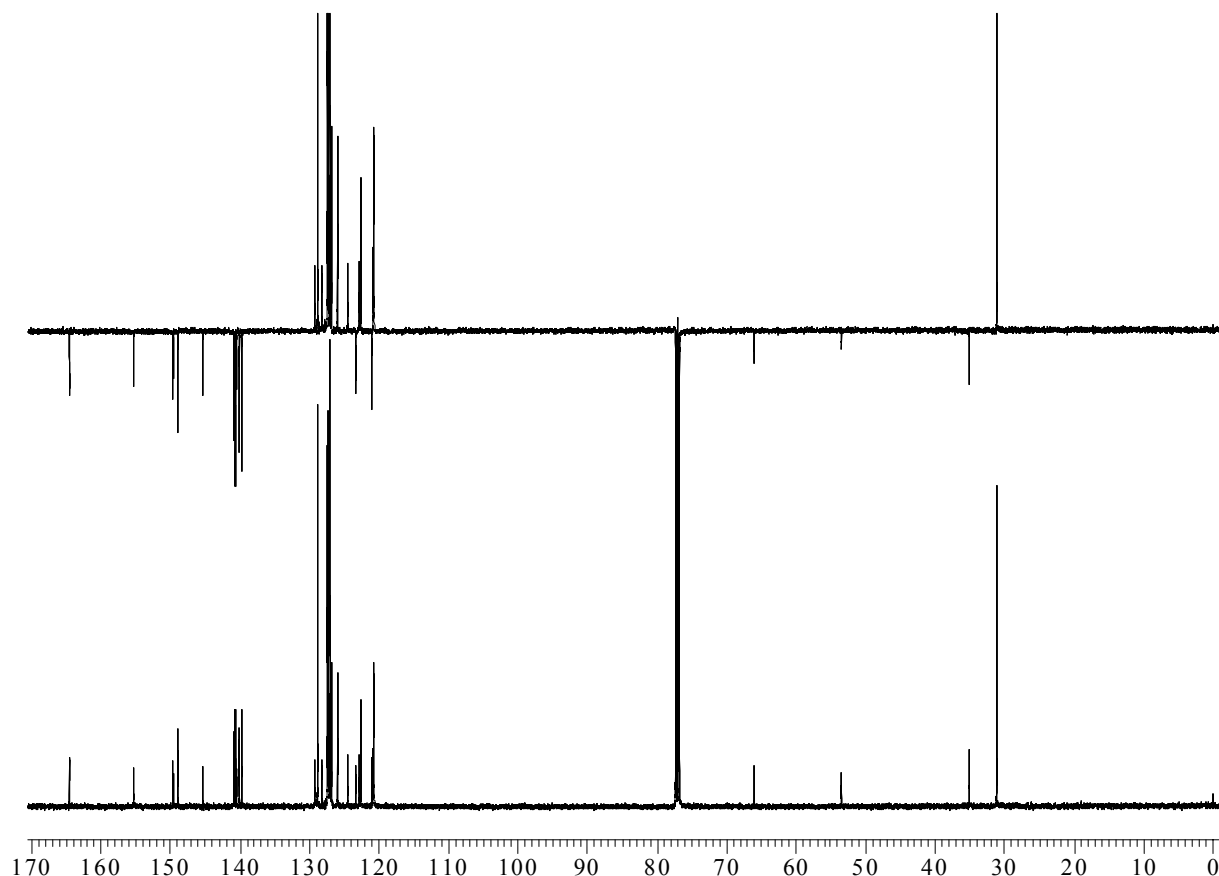


Abb. 41.  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR von Spiro-SPO (**29**).

#### 4.2.3 Synthese von Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**)

Auch die Synthese der als kombinierte Loch/Elektronenleiter geplanten Verbindungen Spiro-DPO und Spiro-MeO-DPO erfolgte ausgehend von **43**, wobei die Einführung der Diphenylaminsubstituenten analog der Synthese von Spiro-DPSP (**28**) durch eine Hartwig-Buchwald-Kupplung vorgenommen wurde. Die palladiumkatalysierte Reaktion von **43** mit Diphenylamin (**38**) lieferte das Spiro-DPO (**30**) nach Umkristallisation aus Dioxan als gelbes feinkristallines Pulver in einer Ausbeute von 62 %, während das Spiro-MeO-DPO (**31**) nach Umkristallisation aus Ethanol/THF nur in einer Ausbeute von 35 % zugänglich war. Der Hauptgrund für die niedrige Ausbeute ist allerdings nicht auf die durchgeführte Reaktion zurückzuführen, sondern auf relativ große Verluste bei der Aufreinigung des Produktes, welches aufgrund der elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen eine deutlich höhere Tendenz zur Oxydation an der Luft zeigt.

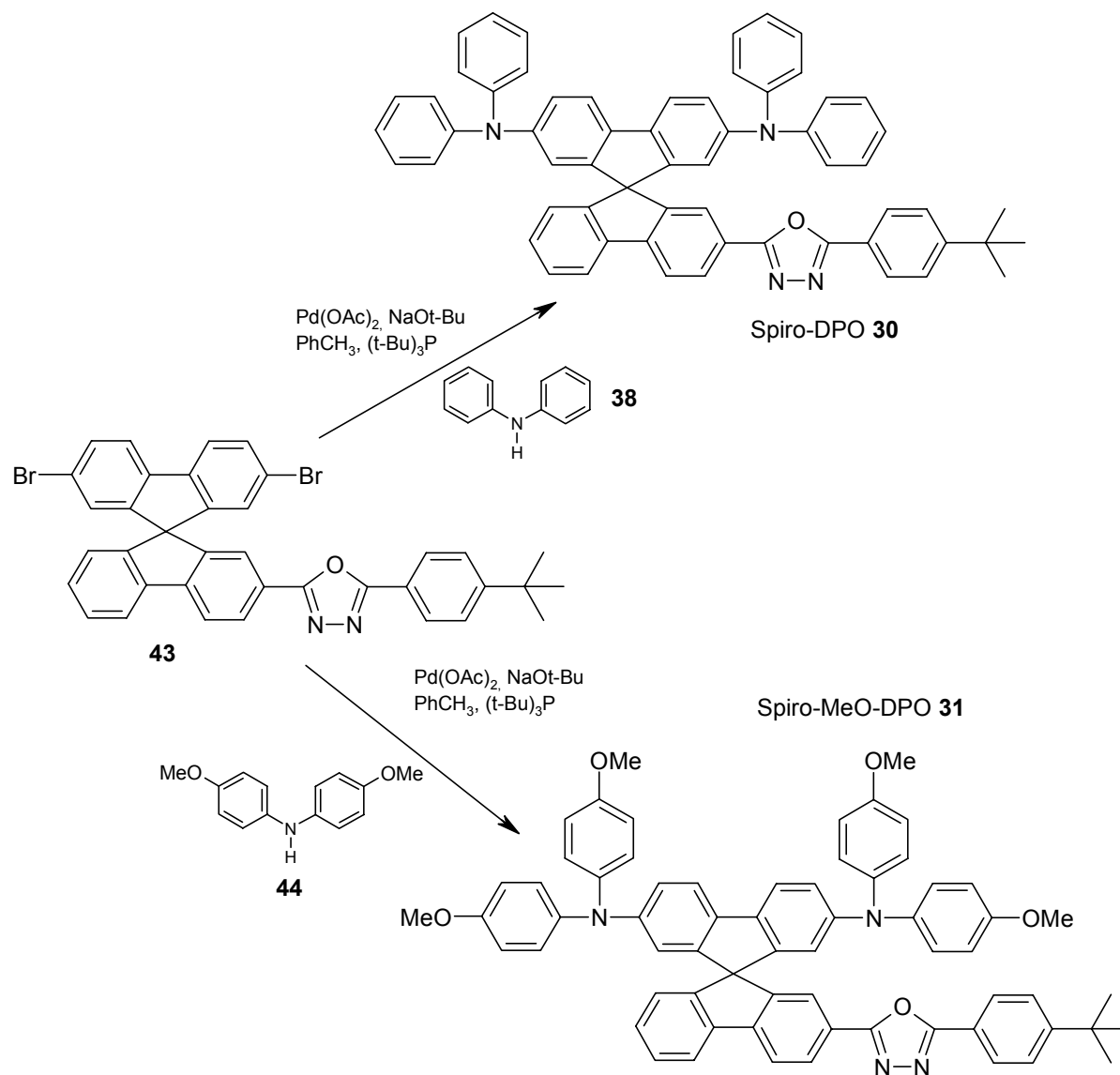


Abb. 42. Synthese von Spiro-DPO (30) und Spiro-MeO-DPO (31).

Die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen Spiro-DPO (30) und Spiro-MeO-DPO (31) dokumentiert sich auch in den Kernresonanzspektren der Verbindungen.

Das in Abb. 43 abgebildete  $^1\text{H-NMR}$  von 30 zeigt 4 Signale die jeweils 2 Protonen entsprechen. Das stark hochfeldverschobene, schwach aufgespaltene Dublett bei  $\delta = 6.50$  ist den Protonen H-1' und H-8' zuzuordnen. Die Protonen H-4' und H-5' erzeugen ein stark aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 7.54$  und die Protonen H-3' und H-6' bilden infolge der Kopplung mit den benachbarten Protonen H-4'/5' und H-1'/8' ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.00$ . Die der *tert*-Butylgruppe direkt benachbarten Protonen des Phenylsubstituenten sind dem Dublett bei  $\delta = 7.62$  zuzuordnen. Das sich in 3-Stellung neben dem Oxadiazolring befindliche Proton des Fluorensystems bildet zusammen mit den zur Oxadiazolgruppe direkt benachbarten Protonen des Phenylringes ein Pseudo-Dublett der Intensität 3 bei  $\delta = 8.06$ . Die sich bei  $\delta = 7.80$

und  $\delta = 7.72$  anschließenden Dubletts werden durch die Protonen H-4 und H-5 hervorgerufen. H-1 erzeugt ein Singulett bei  $\delta = 7.68$ ; die Protonen H-6 und H-7 bilden durch Kopplung mit den direkt benachbarten Protonen zwei Pseudo-Triplets bei  $\delta = 7.33$  und  $\delta = 7.21$ . Die sich in meta-Position an den Aminophenylgruppen befindlichen Protonen bilden ein Multipllett der Intensität 8 bei  $\delta = 7.07$ . Die insgesamt 8 ortho- und 4 para-Protonen hingegen fallen mit dem Proton H-8 zu einem Multipllett der Intensität 13 bei  $\delta = 6.82 - 6.96$  zusammen.

Im aliphatischen Bereich kann ein Singulett mit der chemischen Verschiebung  $\delta = 1.37$  für die 9 Protonen der *tert*-Butylgruppe registriert werden, sowie ein Signal bei  $\delta = 3.70$  welches im Kristallverband eingeschlossenen Resten des zur Umkristallisation verwendeten Lösungsmittel Dioxan zugeordnet werden muß.

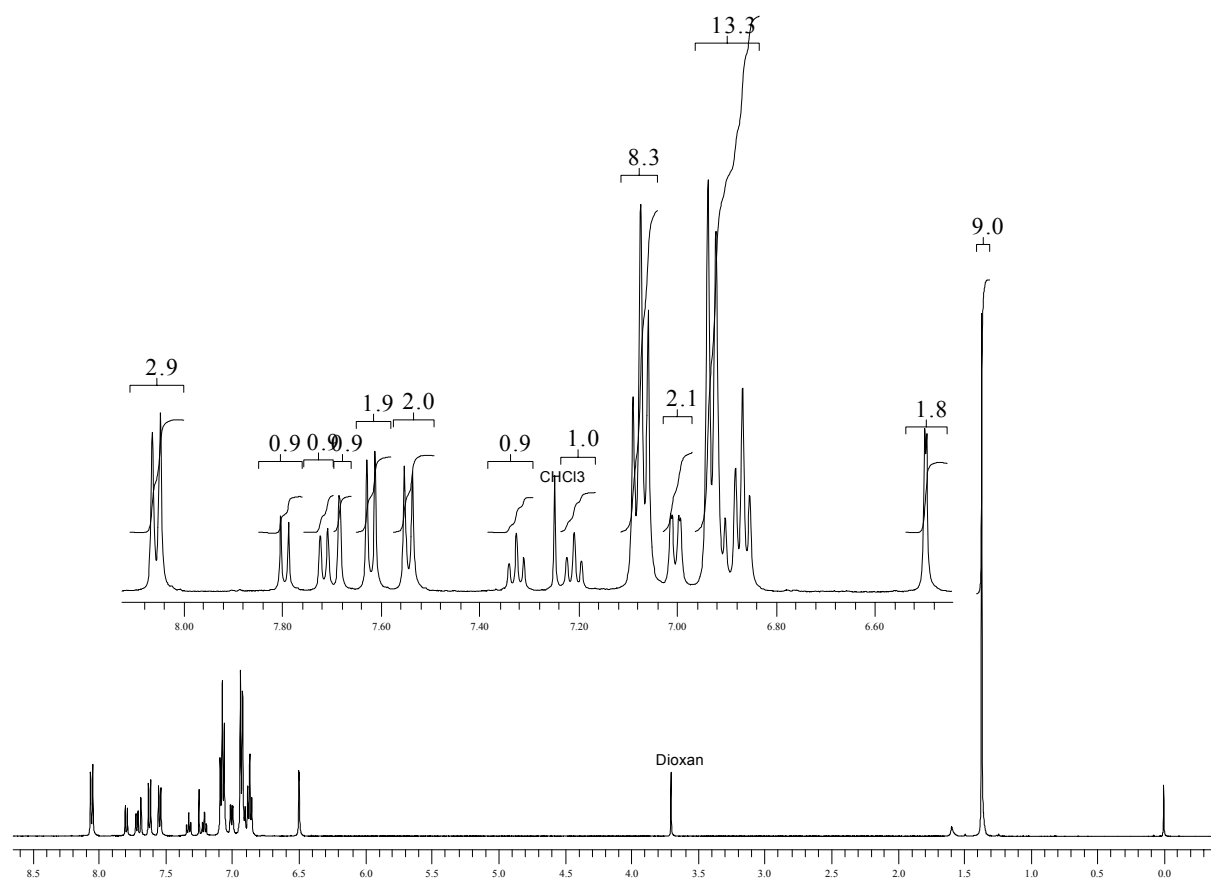


Abb. 43.  $^1\text{H-NMR}$  von Spiro-DPO (**30**).

Auch im  $^1\text{H-NMR}$  des Spiro-MeO-DPO (**31**) fallen die am stärksten tieffeldverschobenen, sich in ortho-Position neben der Oxadiazolgruppe befindlichen phenylischen Protonen, sowie H-3 zu einer Signalgruppe der Intensität 3 mit der chemischen Verschiebung von 8.04 ppm zusammen. Analog zu **30** erfolgt die Zuordnung der folgenden zwei Dubletts bei  $\delta = 7.78$  und  $\delta = 7.70$  zu den Protonen H-4 und H-5 sowie des Singulett bei  $\delta = 7.65$  zu dem Proton H-1.

Die Protonen H-4' und H-5' sowie die in ortho-Stellung zur *tert*-Butylgruppe stehenden phenylischen Protonen fallen bei dieser Verbindung zu einem Pseudo-Triplett der Intensität 4 bei  $\delta = 7.53$  zusammen. Die zwei Pseudo-Triplets bei  $\delta = 7.31$  und  $\delta = 7.19$  sind wiederum den Protonen H-6 und H-7 der oxadiazolsubstituierten Fluorenhälfte zuzuordnen.

Die Protonen H-1' und H-8' bilden ein Singulett der Intensität 2 bei  $\delta = 6.36$ . Die in ortho-Stellung zur Amin-Gruppe angeordneten Protonen der Di-(4-methoxyphenyl)-amingruppen können anhand einer Inkrementabschätzung mit dem Modellsystem 4-Methoxyphenylanilin [191] dem mit einer Intensität von 8 bei  $\delta = 6.63$  erscheinenden Signal zugeordnet werden. Die übrigen Protonen H-3', H-6', H-8 und die 8 in ortho-Stellung zur Methoxy-Gruppe angeordneten phenylischen Protonen bilden zusammen ein Multiplett der Intensität 11 bei  $\delta = 6.85$ .

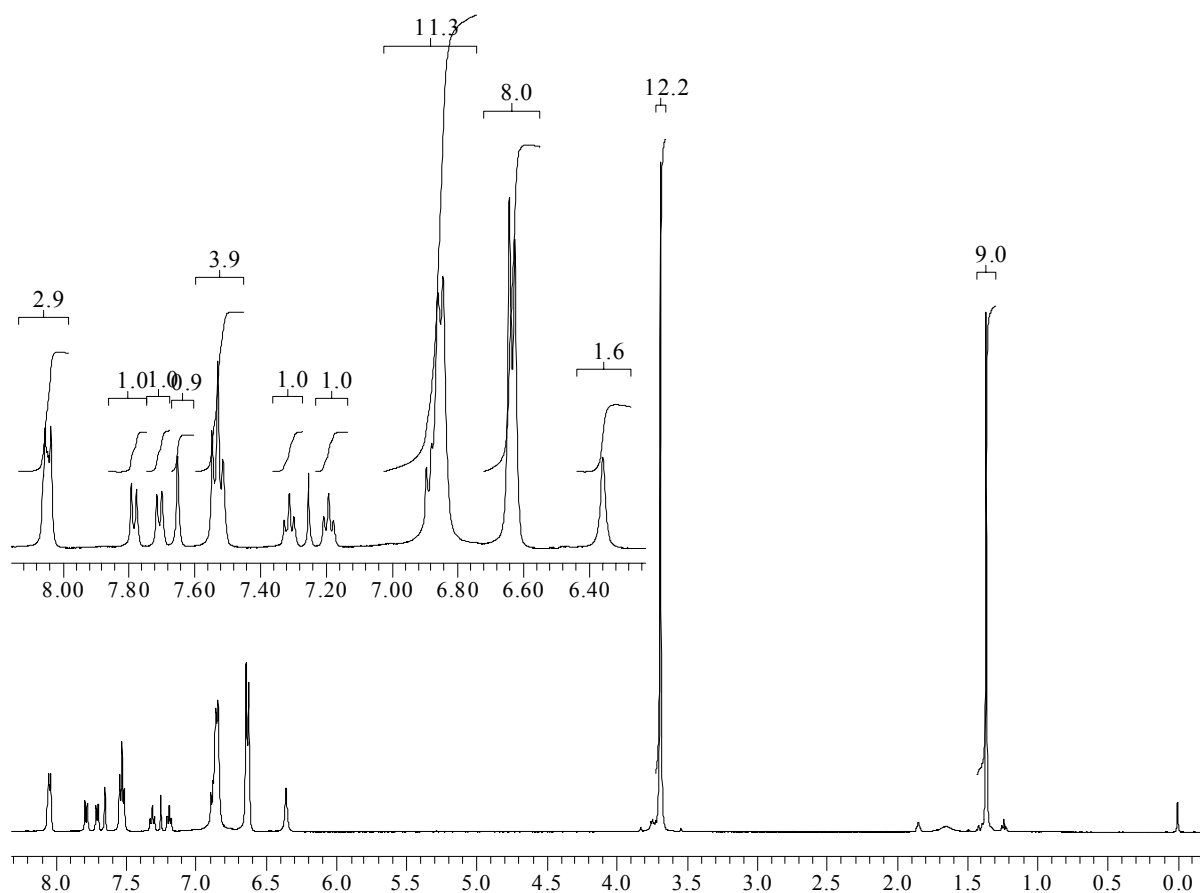


Abb. 44.  $^1\text{H-NMR}$  von Spiro-MeO-DPO (**31**).

### 4.3 2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen

Die Synthese von 2,2'-A-7,7'-B-substituierten Derivaten des Spirobifluorens erschien aus mehreren Gründen interessant. Zum einen sollten diese Verbindungen bei Einführung geeigneter Donor und Akzeptorgruppen in der 2,2'- und 7,7'-Position ein gegenüber den bisher in der Elektrolumineszenz eingesetzten symmetrisch substituierten Spirooligophenolen deutlich verändertes Emissionsverhalten zeigen.

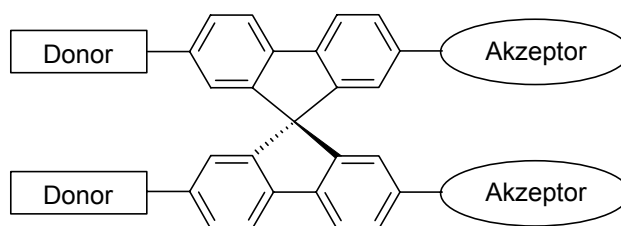


Abb. 45. Konzept der 2,2'-Donor-7,7'-Akzeptor substituierten Spiroverbindungen.

Während alle bisher in der Literatur beschriebenen symmetrischen Spiroverbindungen im blauen Spektralbereich emittieren [19-22, 25, 54, 152, 210, 211], lassen die in Konjugation stehenden Donor-Akzeptor-Substituenten eine Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima in den langwelligen Bereich erwarten. Gerade in diesem Bereich scheint eine Anwendung des Spirokzeptes zur Synthese morphologisch stabiler organischer Gläser mit maßgeschneiderten Emissionseigenschaften vielversprechend, da für die Emission im grünen und roten Spektralbereich bisher nur relativ wenige niedermolekulare glasbildende Emittermaterialien bekannt sind [212].

Zum anderen sollten donor-akzeptor-substituierte Fluoreszenzfarbstoffe mit bipolarem Charakter leichter zur Bildung stabiler Radikal-Kationen und -Anionen befähigt sein und eine größere Effizienz bei der Ladungsträgerinjektion und der darauffolgenden Bildung von Excitonen aufweisen. Bei der Auswahl der zu verwendenden Donor und Akzeptorgruppen bieten sich die für ihre ausgezeichneten Ladungstransportcharakteristiken bekannten Arylamin- und Oxadiazolfunktionen an.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher als Modellsysteme die Verbindungen **45** – **48** synthetisiert, um durch Anwendung des Spirokzeptes morphologisch stabile, bipolare Fluoreszenzfarbstoffe zu erhalten.

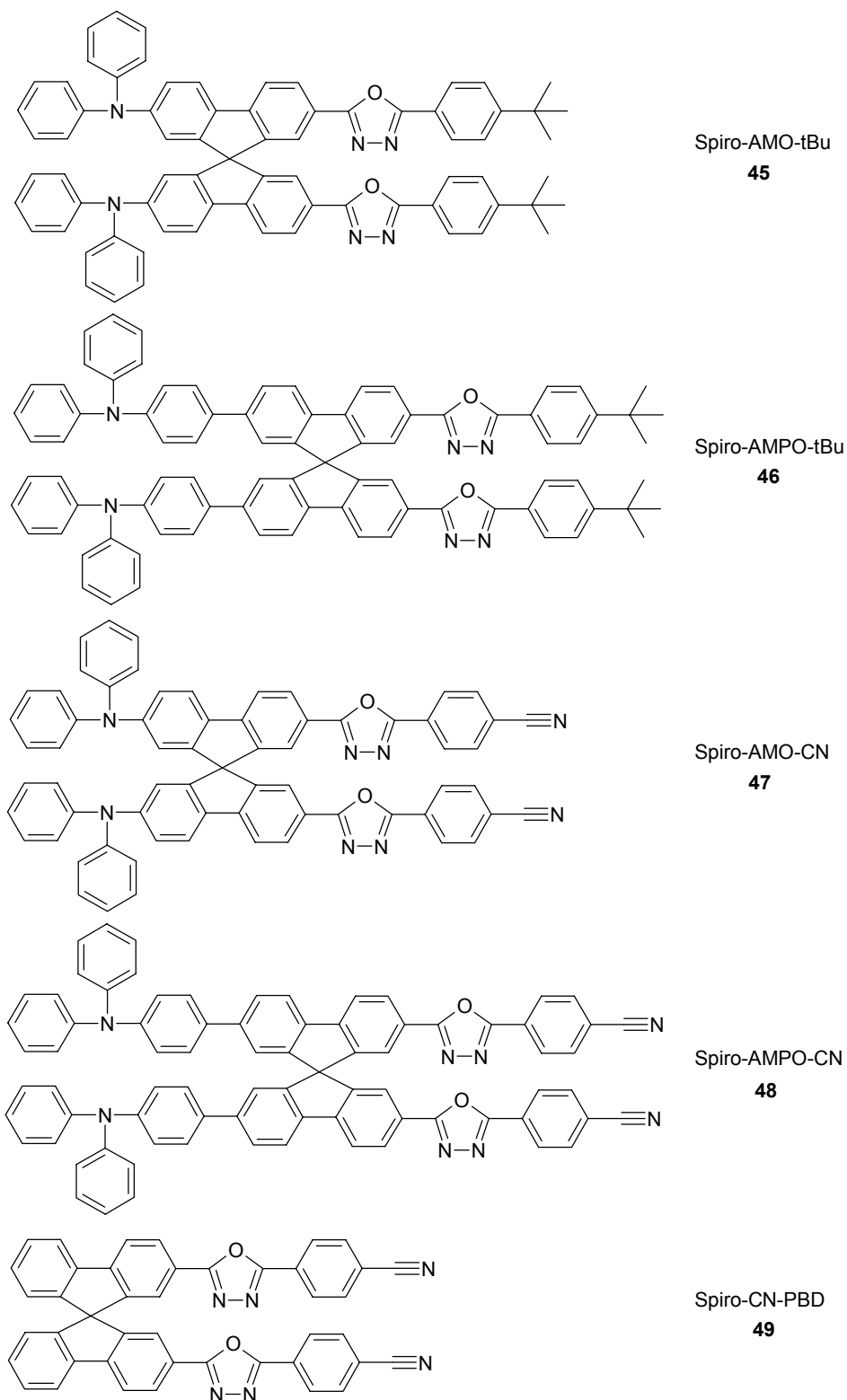


Abb. 46. Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten 2,2'-A-7,7'-B-funktionalisierten Spiroverbindungen.

Während im Spiro-AMO-tBu (**45**) die Diphenylamin- und Oxadiazolsubstituenten nur über die zwei Phenylringe des Fluorensystems miteinander in Konjugation stehen, wurde im Spiro-AMPO-tBu (**46**) das konjugierte System um eine Pheneinheit verlängert, um den Einfluß

auf die spektroskopischen und morphologischen Eigenschaften zu studieren. Im Spiro-AMO-CN (**47**) und Spiro-AMPO-CN (**48**) hingegen sollte der Einfluss der stark elektronenziehenden Cyano-Endgruppen auf den Akzeptorcharakter des Oxadiazolsystems untersucht werden. Spiro-CN-PBD (**49**) wurde zu Vergleichszwecken als cyanosubstituiertes Analogon zu dem bereits bekannten Elektronenleiter Spiro-PBD (**6**) synthetisiert [18].

Ähnliche Verbindungen wurden bereits hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in der organischen Elektrolumineszenz untersucht.

Hamada, Adachi, Tsutsui und Saito konnten bereits 1992 zeigen, daß sich der Farbstoff OXD-8 (**50**), in welchem sich eine Oxadiazolgruppe über einen Phenylring in direkter Konjugation zu einer Dimethylaminygruppe befindet, sowohl in Zwei- als auch in Dreischicht-OLED's als Emittermaterial einsetzen lässt. Hinsichtlich der Zweischicht-OLED's wurden 2 Systeme untersucht, in denen **50** einmal zusätzlich für die Funktion der Lochtransportschicht, im anderen Fall für die der Elektronentransportschicht eingesetzt wurde. Dies wurde durch folgende Schichtstrukturen realisiert: (ITO/TPD/OXD-8/MgAg) und (ITO/OXD-8/OXD-7/MgAg).

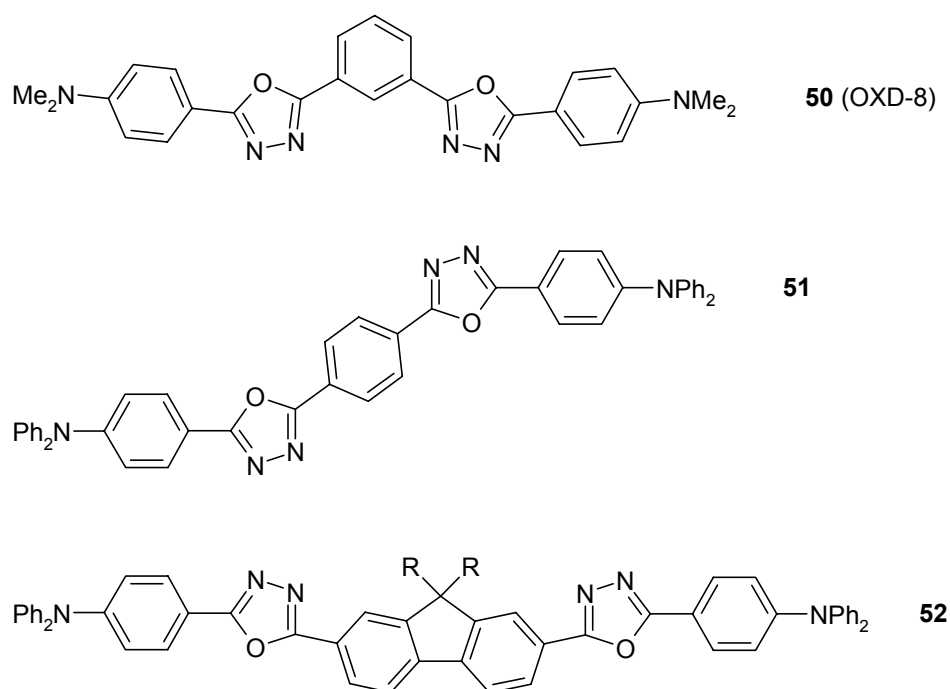


Abb. 47. Beispiele bisher in der Literatur beschriebener Oxadiazolaminfarbstoffe für Elektrolumineszenzanwendungen.

Hierbei stellte sich heraus, dass beide Bauteile ähnliche Effizienzdaten aufweisen, es konnte eine maximale Lichtstärke von 1000 cd/m<sup>2</sup> bei einer Betriebsspannung von 14 V bzw. 17 V



und Stromdichten von 300 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 225 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass der bipolare Farbstoff OXD-8 (**50**) sowohl gute Loch- als auch Elektronentransportcharakteristiken besitzt.

Weitere Studien bezüglich der Eignung von Oxadiazolaminfarbstoffen als bipolare Emittler in der organischen Elektrolumineszenz wurden 1997 von Tamoto, Adachi und Nagai durchgeführt [213]. Diese Autoren synthetisierten verschiedene neue Oxadiazolaminfarbstoffe mit besser lochleitenden Diphenylamin- anstelle der Dimethylamingruppen wie beispielsweise die Verbindung **51** und untersuchten insbesondere den Einfluß des Substitutionsmusters der zentralen Phenyleinheit auf die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen. Während die metaständige Substitution im OXD-8 zu einer Unterbrechung der Konjugation führt, ist dies bei para- oder orthoständiger Substitution nicht der Fall.

Antoniadis, Inbasekaran und Woo berichteten 1998 über die Elektrolumineszenz von symmetrischen Oxadiazolaminen, in denen, wie in **52**, statt der zentralen Phenyleinheit eine Fluorengruppe verwendet wurde [214]. Von Chan und Mitarbeitern wurden Oxadiazolamine mit zentralen Bipyridineinheiten anstelle des Fluorengerüstes synthetisiert und die Eignung von Rhenium und Rutheniumkomplexen mit diesen Liganden zur Elektrolumineszenz untersucht [215].

In allen bisher über die Verwendung bipolarer Oxadiazolamine in organischen LED's erschienenen Arbeiten wird allerdings übereinstimmend berichtet, dass die untersuchten OLED's nur eine geringe Lebensdauer von wenigen Stunden aufweisen. Diese geringe Lebensdauer kann unter anderem auf die nicht ausreichende morphologische Stabilität der eingesetzten Verbindungen zurückgeführt werden [216].

#### 4.3.1 Synthese von 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**)

Als zentraler Synthesebaustein für die Verbindungen **45** – **48** wird die 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**) benötigt. Die zur Synthese dieser Verbindung beschrittene Route ist in Abb. 48 dargestellt.

Die Synthesesequenz beginnt mit der Acetylierung von **24** mit Acetylchlorid und Katalyse durch die Lewis-Säure Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Diese Reaktion liefert **26** nach Chromatographie des Rohproduktes in einer Ausbeute von 63 % [135]. Auch die im nächsten Reaktionsschritt durchgeführte Bromierung ist bereits in der Literatur beschrieben [217]. Das in dieser Reaktion im Überschuss eingesetzte Aluminiumchlorid erfüllt hier zwei Funktionen. Zum einen dient es als Katalysator bei der Bromierung des Fluorensystems, das

durch die Acetylgruppe im benachbarten Phenylring deaktiviert ist. Zum anderen wird durch die Komplexbildung an dem Carbonylsauerstoff die Reaktivität der Acetylgruppe soweit herabgesetzt, dass die als Nebenreaktion denkbare radikalische Bromierung der Seitenkette verhindert wird [218].

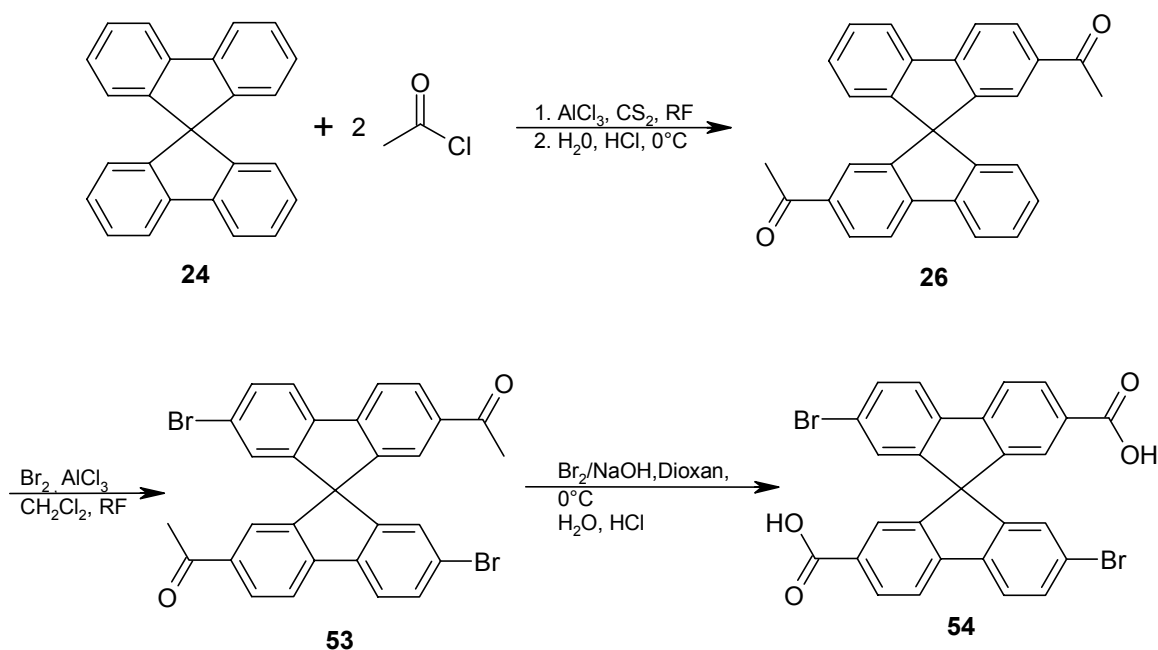


Abb. 48. Synthese von 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (54).

Während die Reaktion selbst nach der in der Literatur gegebenen Vorschrift problemlos nachvollzogen werden konnte, war dies bei der beschriebenen Aufarbeitung des Rohproduktes durch Chromatographie mit einem Gradientensystem von Dichlormethan/Methanol nicht der Fall, da das 7,7'-Dibrom-2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluoren (53) in Methanol unlöslich ist. Nach Abwandlung der Aufarbeitung konnte die Verbindung jedoch durch Chromatographie mit einem Gemisch von Dichlormethan, Hexan und Ether als weißes Pulver in einer Ausbeute von 98 % erhalten werden.

Die Umwandlung der Acetyl- in die gewünschten Carboxylfunktionen erfolgt nun durch Bromoform-Abbau des in Dioxan gelösten 53 mit alkalischer Natriumhypobromidlösung. Nach Ansäuern der Reaktionsmischung wurde 54 als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 80 % erhalten.

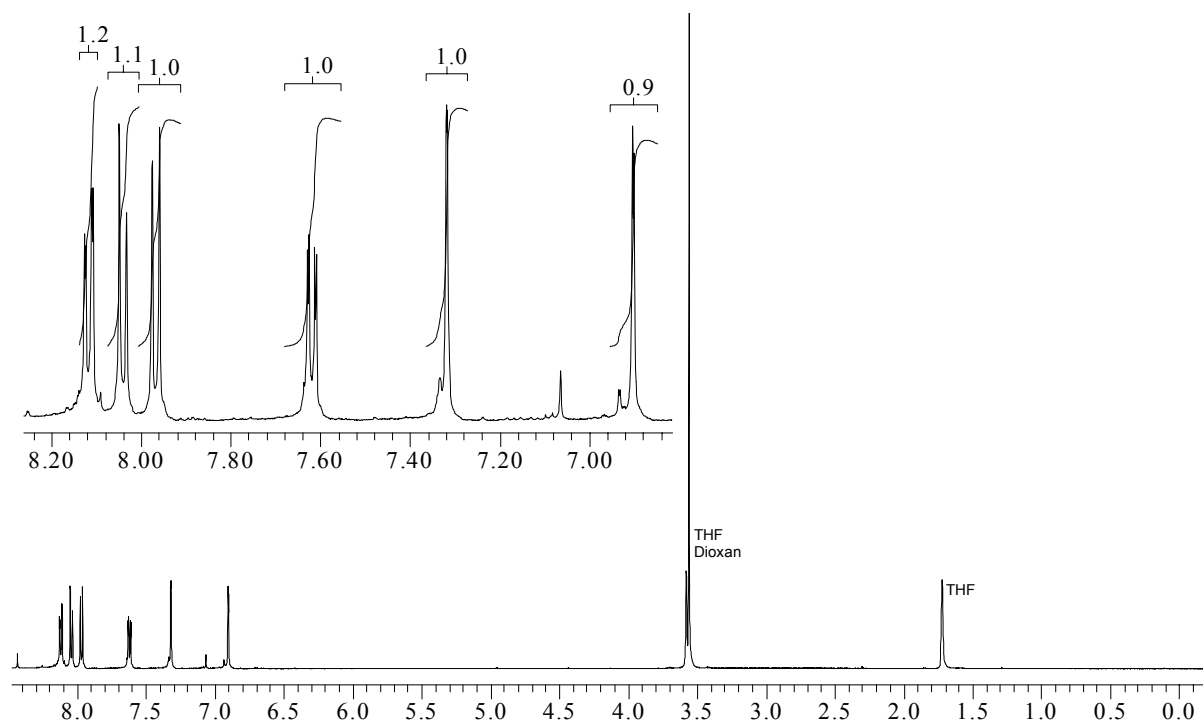


Abb. 49. <sup>1</sup>H-NMR von 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**).

Ebenso wie die 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (**40**) ist auch die 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**) in Chloroform unlöslich. Das <sup>1</sup>H-NMR wurde daher in Deutero-THF aufgenommen. Infolge der symmetrischen Substitution der beiden Hälften des Spirobifluorens werden für die insgesamt 12 Protonen der Fluoreinheiten nur 6 Signale registriert. Die beiden am stärksten hochfeldverschobenen und nur schwach aufgespaltenen Dubletts sind den Protonen H-1, H-1' und H-8, H-8' zuzuordnen, wobei ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der entsprechend ortho zur Carbonsäure und den Halogensubstituenten ständigen Protonen in **40** die Zuordnung des Signals bei  $\delta = 6.90$  zu den Protonen H-8, H-8' und des Signals bei  $\delta = 7.32$  zu den Protonen H-1, H-1' nahelegt. Die übrigen Signale können nun anhand ihrer Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten zugeordnet werden. Die Protonen H-6, H-6' verursachen ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.62$ , die Protonen H-3 und H-3' ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.12$ . Die Protonen H-5 und H-5' erzeugen durch Kopplung mit H-6 bzw. H-6' ein Dublett bei  $\delta = 8.04$ , die Protonen H-4 und H-4' durch Kopplung mit H-3 bzw. H-3' ein Dublett bei  $\delta = 7.97$ .

## 4.3.2 Synthese von Spiro-AMO-tBu (45) und Spiro-AMPO-tBu (46)

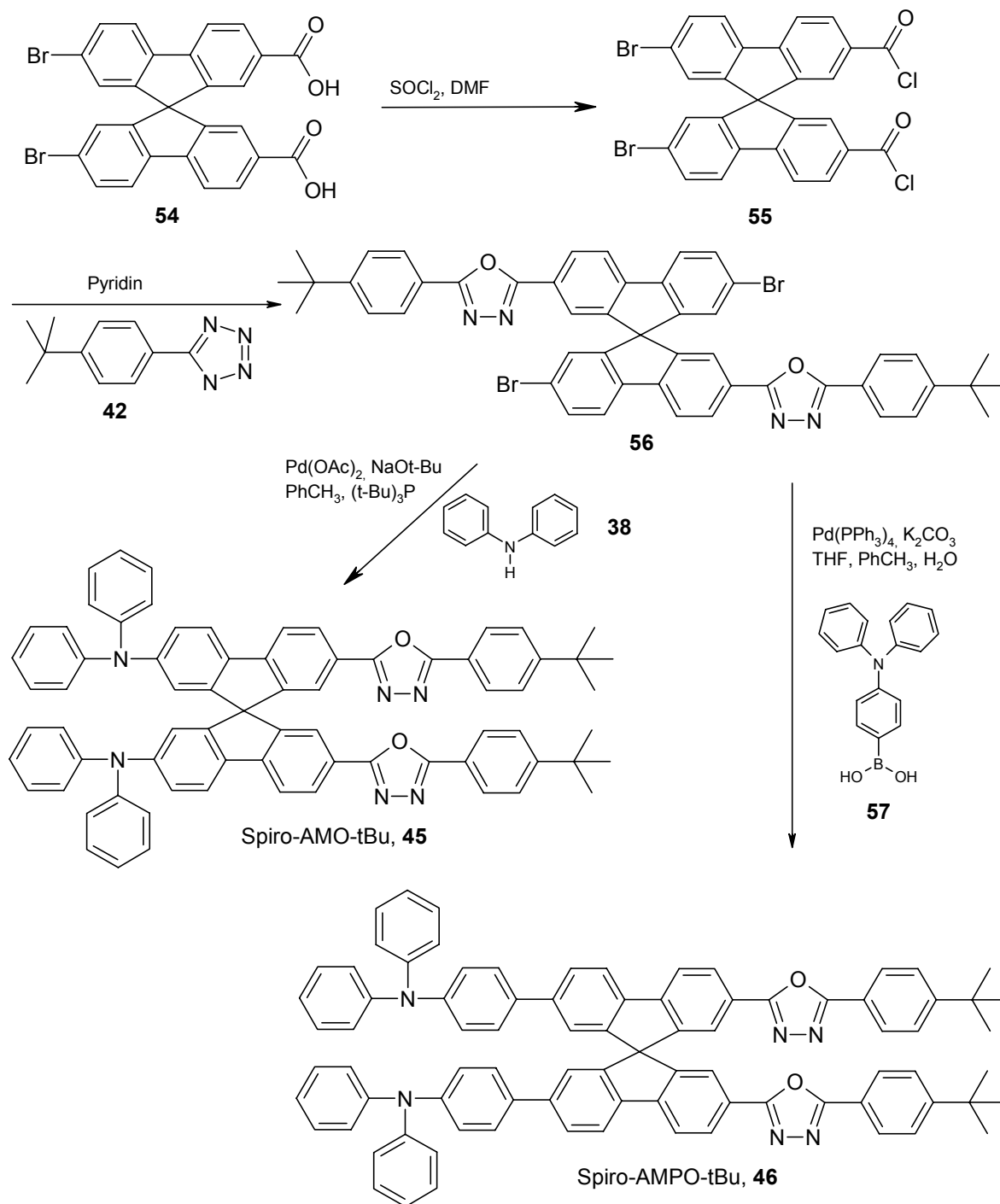


Abb. 50. Synthese von Spiro-AMO-tBu (45) und Spiro-AMPO-tBu (46).

Zur Synthese von Spiro-AMO-tBu (45) und Spiro-AMPO-tBu (46) wird zunächst die Dicarbonsäure **54** durch Reaktion mit Thionylchlorid/DMF in das Disäurechlorid **55** überführt und anschließend durch Reaktion mit 4-*tert*-Butylphenyltetrazol (**42**) der Oxadiazol-Heterocyclus aufgebaut. Nach Reinigung durch Chromatographie und Umfällen aus Chloro-

form/Methanol konnte die Zwischenstufe 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**56**) als weißes, stark blau fluoreszierendes Pulver mit einem  $R_f$ -Wert von 0.32 (10% Essigester in Dichlormethan) in einer Ausbeute von 59 % erhalten werden.

Die palladiumkatalysierte Kupplung mit Diphenylamin lieferte Spiro-AMO-*t*Bu (**45**) nach chromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes als intensiv grün-blau fluoreszierendes, grünlich-gelbes Pulver in einer Ausbeute von 33 %. Analog konnte Spiro-AMPO-*t*Bu (**46**) durch Suzuki-Kupplung mit *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**) nach Chromatographie in einer Ausbeute von 68 % isoliert werden. Auch diese Verbindung zeigt eine intensive grünliche Fluoreszenz.

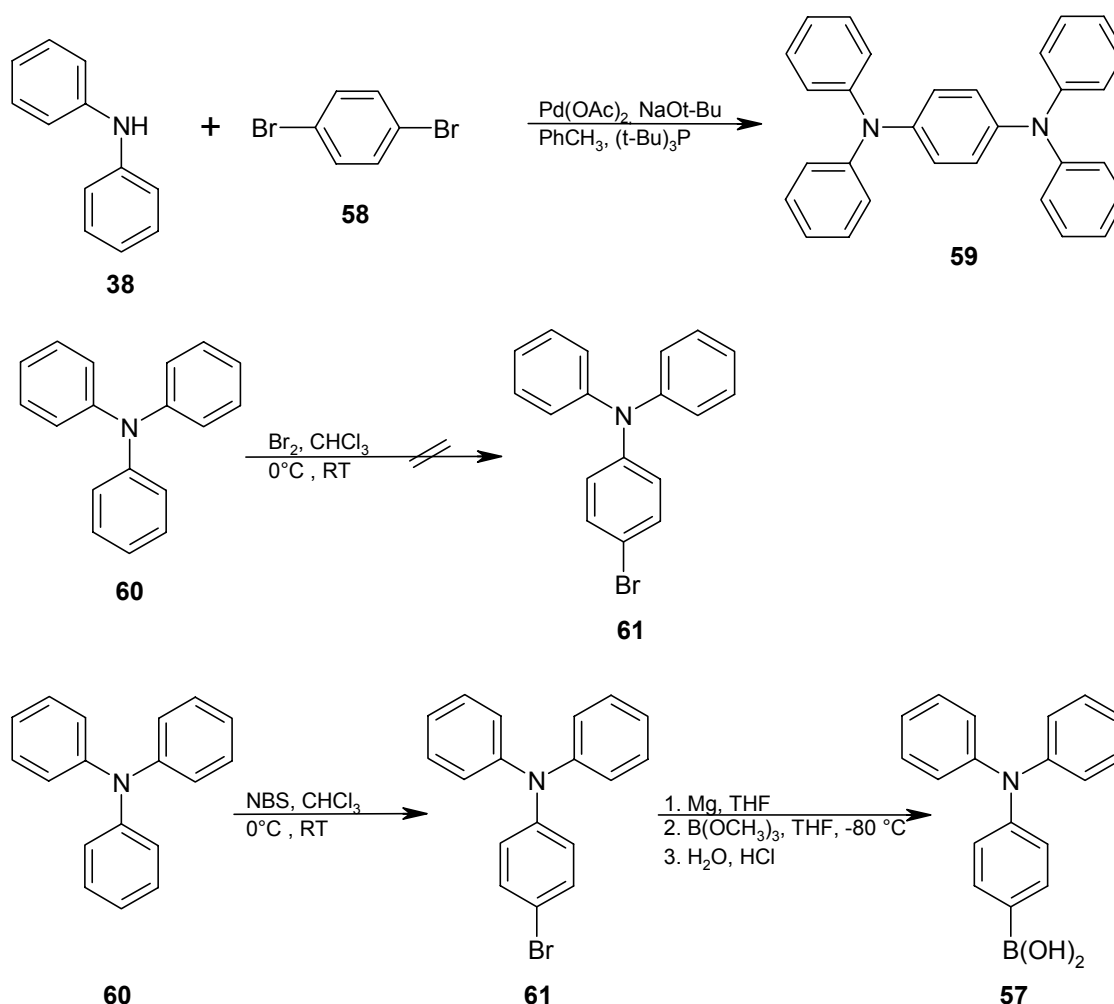


Abb. 51. Synthese von *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**).

Für die Synthese der für die zweite Umsetzung benötigten *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**) war zunächst geplant, Diphenylamin palladiumkatalysiert mit 1,4-Dibrombenzol zu kuppeln, und das *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-bromphenyl)-amin anschließend durch Über-

führung in das entsprechende Grignard-Reagenz und Reaktion mit Borsäuretrimethylester zu der Boronsäure zu derivatisieren. Trotz einem eingesetzten molaren Verhältnis von 1:2 (Diphenylamin:Dibrombenzol) konnte als einziges Kupplungsprodukt nur 1,4-Bis-(*N,N*-diphenylamino)-benzol (**59**) aus der Reaktion erhalten werden. Offensichtlich erfolgt die Hartwig-Buchwald-Kupplung des intermediär auftretenden elektronenreichen *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-bromphenyl)-amins mit Diphenylamin erheblich schneller als die Reaktion zwischen Diphenylamin und 1,4-Dibrombenzol.

Der daraufhin unternommene Versuch, das gewünschte Produkt durch direkte Bromierung von Triphenylamin mit äquimolaren Mengen Brom in Chloroform bei 0 °C zu erhalten, lieferte kein einheitliches Reaktionsprodukt. Hier verläuft die Reaktion anscheinend nicht selektiv genug, um eine Monofunktionalisierung des Triphenylamins zu garantieren. Aufgrund der Vielzahl der im Dünnschichtchromatogramm auftretenden Flecken wurde auf weitergehende Aufarbeitungsversuche verzichtet.

Das gewünschte *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-bromphenyl)-amin (**61**) konnte schließlich durch Bromierung von Triphenylamin mit NBS [219, 220] in Chloroform bei 0 °C in einer Ausbeute von 74 % nach Umkristallisation aus Methanol erhalten werden. Die anschließende Grignardisierung und Umsetzung mit Borsäuretrimethylester lieferte nach saurer wässriger Aufarbeitung und Chromatographie des Rohproduktes mit einem Gradienten von Dichlormethan/Ether die *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**) in einer Ausbeute von 50 %.

Das <sup>1</sup>H-NMR von **56** zeigt 8 Signale im aromatischen Bereich sowie das Singulett der *tert*-Butylgruppe bei  $\delta = 1.33$ . Ebenso wie in **43** besitzen auch in diesem Oxadiazolderivat die in ortho-Stellung zur Oxadiazolgruppe im Fluorensystem vorhandenen Protonen H-3, H-3' die stärkste Tieffeldverschiebung und erscheinen durch Kopplung mit den benachbarten Protonen H-4, H-4' und H-1, H-1' als Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.22$ . Die Protonen H-5, H-5' und H-4, H-4' liefern zwei Dubletts bei  $\delta = 8.01$  und  $\delta = 7.81$ . Das zwischen diesen Signalen angeordnete Multiplett der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 7.96$  wird durch die in ortho-Stellung zur Oxadiazolgruppe stehenden Protonen der *tert*-Butylphenyleinheit hervorgerufen. Die meta-ständigen Protonen dieser Gruppe zeigen sich als Multiplett der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 7.48$ . Das bei  $\delta = 7.58$  erscheinende Dublett vom Dublett wird durch die Protonen H-6, H-6' verursacht, welche mit H-5, H-5' und H-8, H-8' koppeln. Die Protonen H-1, H-1' bilden ein schwach aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 7.52$ . Dieses ist durch den Einfluss der ortho-ständigen Oxadiazolgruppe stärker tieffeldverschoben als das den Protonen H-8, H-8' zuzuordnende Dublett bei  $\delta = 6.89$ .

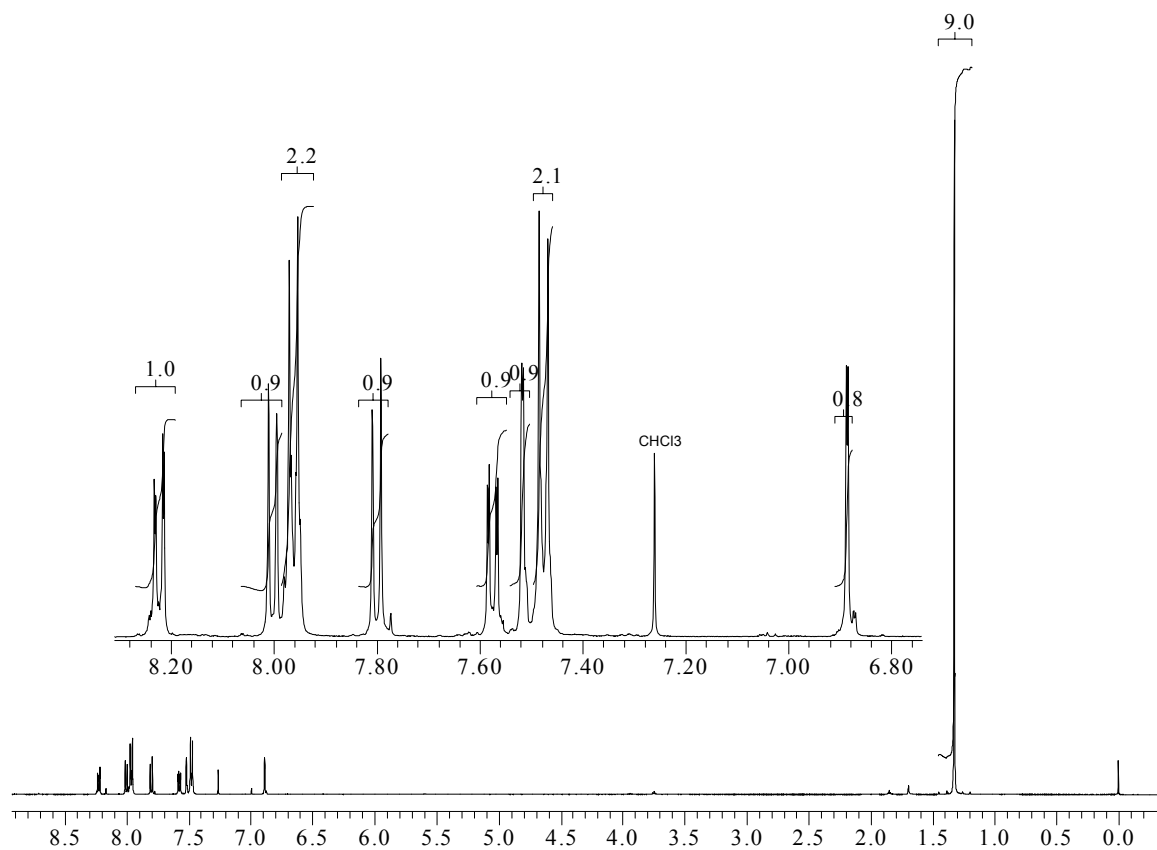


Abb. 52. <sup>1</sup>H-NMR des 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spiro-bifluoren (**56**).

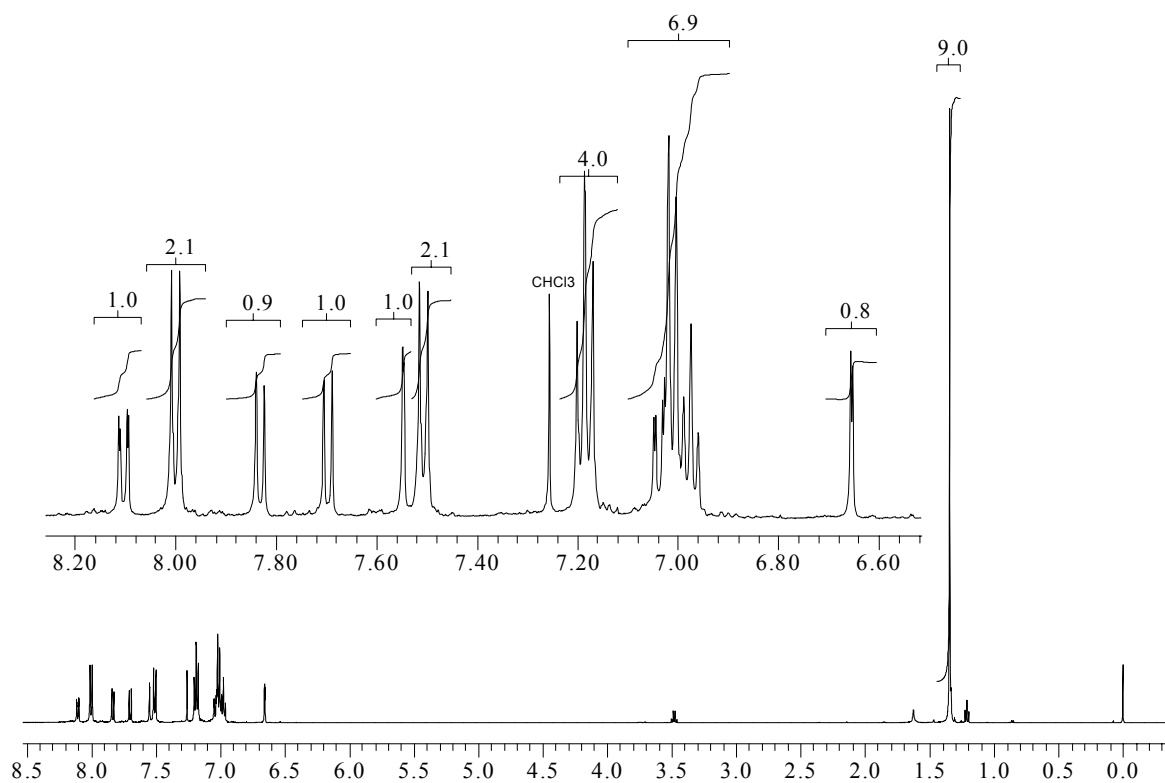


Abb. 53. <sup>1</sup>H-NMR von Spiro-AMO-*t*Bu (**45**).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **45** und **46** lassen sich analog dem Spektrum von **56** auswerten. Auch in **45** bilden die Protonen H-3 und H-3' ein stark tieffeldverschobenes Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.10$ . Die folgenden stark aufgespaltenen Dubletts bei  $\delta = 7.83$  und  $\delta = 7.70$  können wiederum den Protonen H-4, H-4' und H-5, H-5' zugeordnet werden. H-1, H-1' bilden ein schwach aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 7.55$ . Die zur Oxadiazolgruppe ortho-ständigen Protonen des Phenylringes zeigen sich als Dublett bei  $\delta = 8.00$ , die meta-ständigen Protonen als Dublett bei  $\delta = 7.50$ . H-8 und H-8' sind dem hochfeldverschobenen Dublett bei  $\delta = 6.65$  zuzuordnen. Die meta-ständigen Protonen der Phenylaminsubstituenten bilden ein Pseudo-Triplett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.19$ ; H-6, H-6' und die restlichen Protonen der Phenylaminsubstituenten fallen zu einem Multiplett bei  $\delta = 6.95 - 7.08$  der Intensität 7 (14) zusammen. Das charakteristische Singulett der *tert*-Butylgruppe liegt bei  $\delta = 1.34$ .

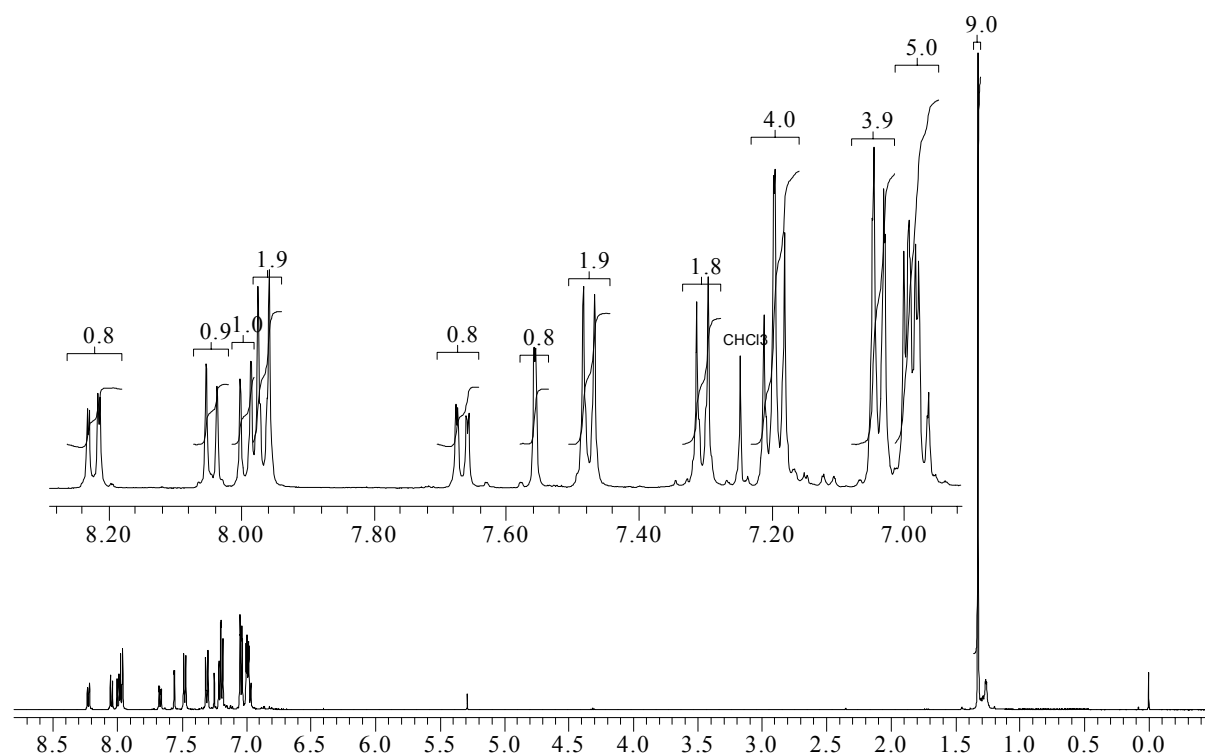


Abb. 54.  $^1\text{H-NMR}$  von Spiro-AMPO-*t*Bu (**46**).

Das  $^1\text{H-NMR}$  von **46** zeigt das Dublett vom Dublett der Protonen H-3 und H-3' bei  $\delta = 8.22$ , sowie die stark aufgespaltenen Dublettsignale der Protonen H-4, H-4' und H-5, H-5' bei  $\delta = 8.05$  und  $\delta = 7.99$ . Die zur Oxadiazolgruppe ortho- und meta-ständigen Protonen der Phenylgruppe bilden jeweils ein Dublett der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 7.97$  und  $\delta = 7.47$ . H-1 und H-1' sind dem Dublett bei  $\delta = 7.56$  zuzuordnen. Auffallend ist die verstärkte Tieffeldverschiebung der Protonen H-6, H-6', die nun als Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.67$  auftreten. Die



zur Aminogruppe metaständigen Protonen des verbrückenden Phenylringes bilden ein Dublett bei  $\delta = 7.30$ , die meta- und ortho- Protonen der endständigen Phenylringe bilden ein Pseudo-Triplett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.20$  und ein Dublett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.04$ . Die para-ständigen Protonen dieser Gruppen sowie die sich in ortho-Position des verbrückenden Phenylringes befindlichen Protonen fallen mit H-8, H-8' zu einem Multiplett der Intensität 5 (10) bei  $\delta = 6.95 - 7.01$  zusammen. Das Singulett der *tert*-Butylgruppe im aliphatischen Bereich besitzt eine chemische Verschiebung von  $\delta = 1.32$ .

#### 4.3.3 Synthese von Spiro-AMO-CN (47) und Spiro-AMPO-CN (48)

Auch die Synthese der cyanosubstituierten Spirooxadiazolamine Spiro-AMO-CN (47) und Spiro-AMPO-CN (48) startet ausgehend von dem Synthesebaustein 54. Das für die weitere Umsetzung benötigte Tetrazol 63 wurde in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition aus Terephthalsäuredinitril und Natriumazid in DMF erhalten. Auffallend bei dieser Reaktion war, dass im Gegensatz zu der Synthese des Tetrazols 42, eine deutliche Beschleunigung der Reaktion und Verbesserung der Ausbeute beobachtet werden konnte. Während bei der Synthese von 42 trotz Einsatz eines dreifachen Überschusses von Natriumazid und insgesamt 18-stündiger Reaktionsdauer dünnschichtchromatographisch kein vollständiger Umsatz des Eduktes 4-*tert*-Butylbenzonnitril festgestellt werden konnte, führte die Synthese von 63 trotz des hier zur Vermeidung von Zweifachaddition notwendigen Einsatzes nur äquimolarer Mengen von Natriumazid und Lithiumchlorid bereits nach drei Stunden zu einem vollständigen Umsatz des Terephthalsäuredinitrils und einer Ausbeute von 63 nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser von 72%.

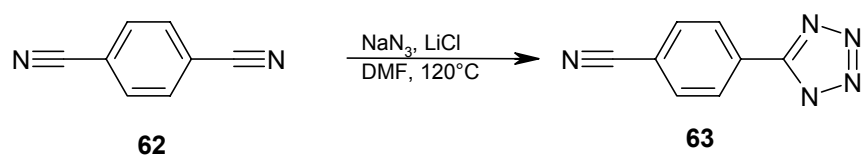


Abb. 55. Synthese von 5-(4-Cyanophenyl)-tetrazol (63).

Diese Beobachtung kann durch den Einfluss der elektronenziehenden zweiten Cyanogruppe erklärt werden, die bei der Synthese von 63 den sich aus dem neutralen Nitril und dem Azid-Anion bildenden anionischen Übergangszustand stabilisiert, während der induktive elektronenliefernde Effekt der *tert*-Butylgruppe bei der Synthese von 42 eher zu einer Destabilisierung des Übergangszustandes führen sollte, was auch durch andere Arbeiten bestätigt wird [207].

Die zu den Verbindungen **47** und **48** führende Synthesesequenz verläuft analog der Synthese der *tert*-Butyl-substituierten Verbindungen und ist zur Übersicht in Abb. 56 dargestellt.

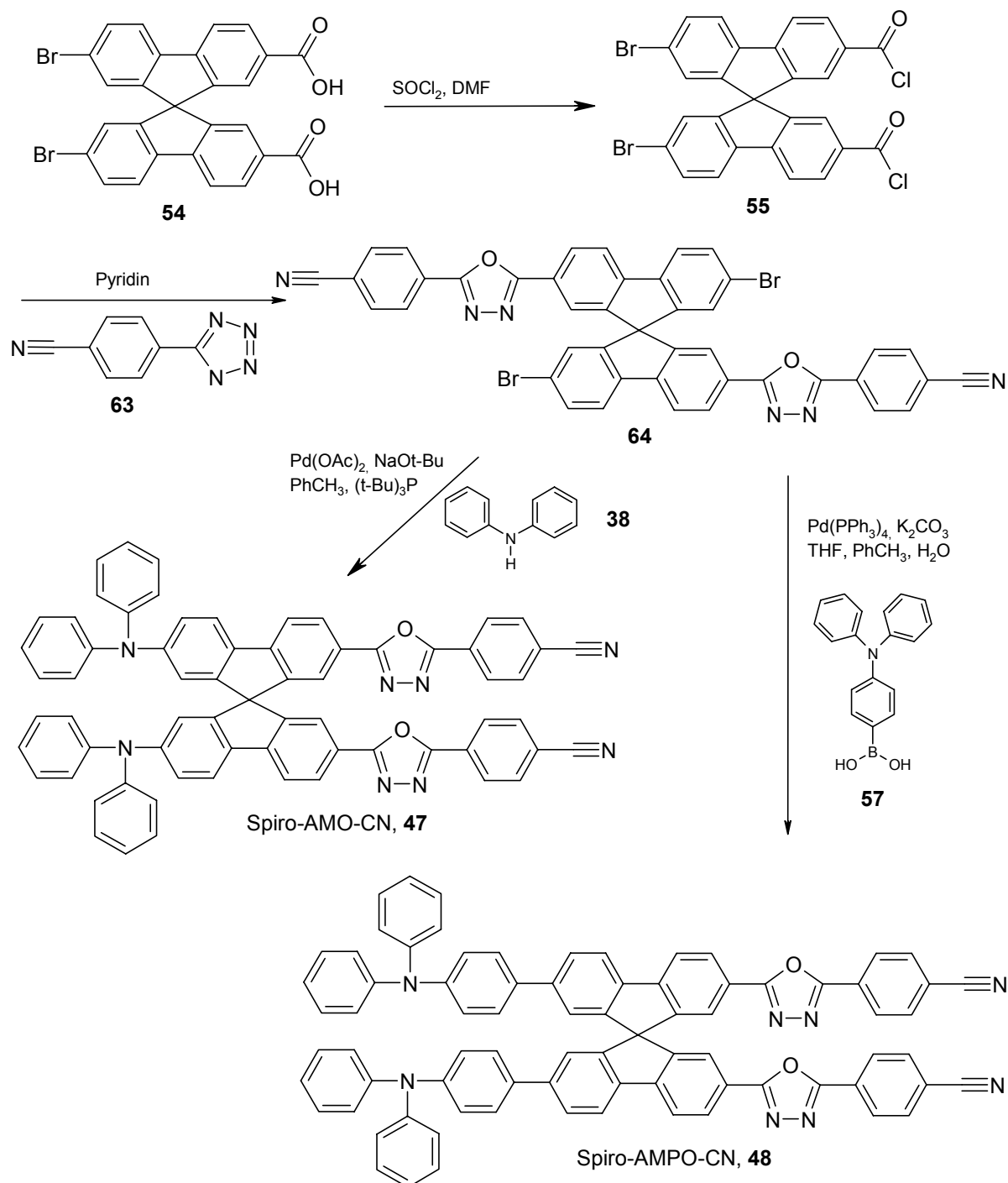


Abb. 56. Synthese von Spiro-AMO-CN (**47**) und Spiro-AMPO-CN (**48**).

Nach Überführung der Dicarbonsäure **54** durch Reaktion mit Thionylchlorid/DMF in das Disäurechlorid **55** und anschließende Umsetzung mit 4-Cyanophenyltetrazol (**63**) in Pyridin wird das Bisoxadiazol **64** als weißer, stark bläulich fluoreszierender Feststoff mit einem  $R_f$ -Wert von 0.18 (2% THF in Dichlormethan) in einer Ausbeute von 65 % nach Reinigung

erhalten. Interessant ist hierbei, dass **64** verglichen mit **56** eine deutlich geringere Löslichkeit in Dichlormethan aufweist. Aus diesem Grunde konnte die Reinigung des braunen Rohproduktes durch Auswaschen mit eiskaltem Dichlormethan erfolgen und auf eine aufwendige Chromatographie verzichtet werden.

Die anschließende palladiumkatalysierte Kupplung mit Diphenylamin lieferte Spiro-AMO-CN (**47**) nach chromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes als intensiv gelb fluoreszierendes, gelbes Pulver in einer Ausbeute von 57 %.

Spiro-AMPO-CN (**48**) konnte analog der Synthese von **46** durch Suzuki-Kupplung mit *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**) nach Reinigung durch Chromatographie in einer Ausbeute von 50 % isoliert werden. Auch diese Verbindung zeigt eine intensive gelbe Fluoreszenz.

In beiden Fällen ist auch hier die Löslichkeit der Verbindungen, verglichen mit ihren *tert*-Butyl-substituierten Analoga, deutlich geringer und die Kristallisationstendenz erhöht. So scheidet sich beim Einengen der Chromatografiefraktionen von **47** dieses bei zunehmender Aufkonzentrierung des THF-Anteils im Lösungsmittel als gelber Kristallbrei aus, während **45** und **46** auch durch Anwendung verschiedener Lösungsmittelkombinationen nicht kristallin erhalten werden konnten, sondern stets als amorphe Feststoffe anfielen.

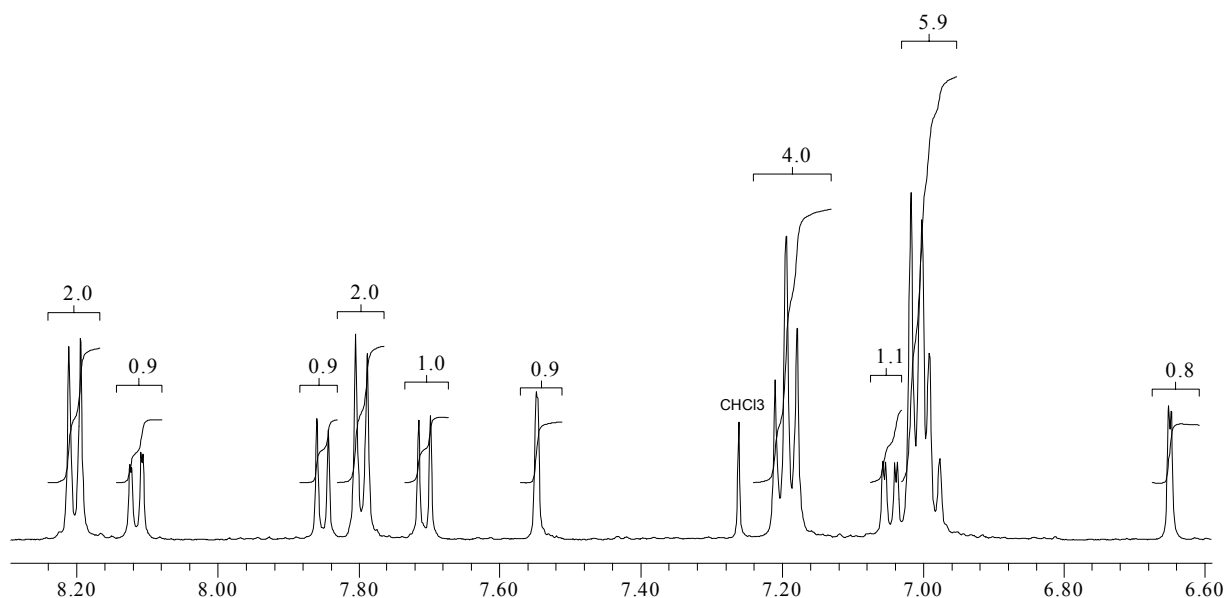


Abb. 57.  $^1\text{H-NMR}$  von Spiro-AMO-CN (**47**).

Im Spiro-AMO-CN (**47**) zeigen die zur Cyanophenylloxadiazolgruppe gehörenden vier Protonen zwei tieffeldverschobene Dubletts der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 8.20$  und  $\delta = 7.80$ . Auch die Protonen H-3 und H-3' bilden infolge ihrer direkten Nachbarschaft zu der stark elektro-

nenziehenden Cyanophenyloxadiazoleinheit ein tieffeldverschobenes Dublett vom Dublett bei  $\delta = 8.11$ . Die folgenden stark aufgespaltenen Dubletts bei  $\delta = 7.85$  und  $\delta = 7.71$  unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung nur schwach von den entsprechenden Signalen im Spiro-AMO-tBu (**45**) und können wiederum den Protonen H-4, H-4' und H-5, H-5' zugeordnet werden. H-1, H-1' bilden ein schwach aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 7.55$ , H-8 und H-8' sind dem hochfeldverschobenen Dublett bei  $\delta = 6.65$  zuzuordnen. Das zu erwartende Dublett vom Dublett für die Protonen H-6, H-6' findet sich bei  $\delta = 7.05$ . Die meta-ständigen Protonen der Phenylaminsubstituenten bilden ein Pseudo-Triplett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.19$ ; die restlichen Protonen der Phenylaminsubstituenten bilden zusammen ein Multiplett bei  $\delta = 7.00$  der Intensität 6 (12).

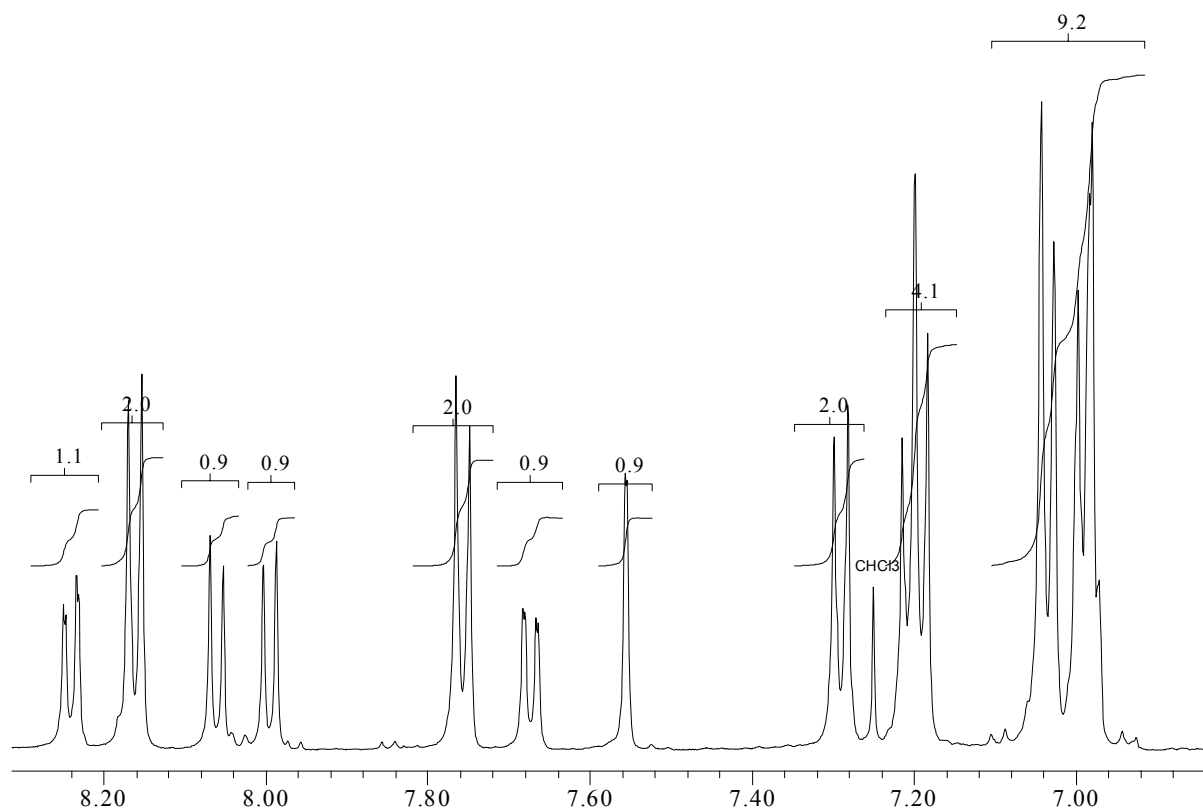


Abb. 58.  $^1\text{H-NMR}$  von Spiro-AMPO-CN (**48**).

Das  $^1\text{H-NMR}$  des Spiro-AMPO-CN (**48**) zeigt das Dublett vom Dublett der Protonen H-3 und H-3' bei  $\delta = 8.24$ , Auch hier zeigen die chemischen Verschiebungen der Protonen H-4, H-4' und H-5, H-5' mit  $\delta = 8.06$  und  $\delta = 8.09$  keinen Unterschied zu den entsprechenden Werten im analogen Spiro-AMPO-tBu. Die Protonen der Cyanophenyloxadiazolgruppe bilden jeweils ein Dublett der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 8.16$  und  $\delta = 7.76$ . H-1 und H-1' sind dem Dublett bei  $\delta = 7.56$  zuzuordnen, Auffallend ist auch hier die verstärkte Tieffeldverschiebung der Protonen

H-6, H-6' im Vergleich zum Spiro-AMO-CN (**47**), die jetzt als Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7.67$  auftreten. Die zur Aminogruppe metaständigen Protonen des verbrückenden Phenylringes bilden ein Dublett der Intensität 2 (4) bei  $\delta = 7.29$ , die meta- und ortho-Protonen der endständigen Phenylringe bilden ein Pseudo-Triplett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.20$  und ein Dublett der Intensität 4 (8) bei  $\delta = 7.03$ . Auch hier bilden die para-ständigen Protonen dieser Gruppen sowie die sich in ortho-Position des verbrückenden Phenylringes befindlichen Protonen zusammen mit H-8, H-8' ein Multiplett der Intensität 5 (10) bei  $\delta = 6.95 - 7.01$ .

#### 4.3.4 Synthese von Spiro-CN-PBD (**49**)

Die Synthese von **49** kann ausgehend von Spirobifluoren in einer vierstufigen Reaktion erreicht werden. Die durch Acetylierung von Spirobifluoren und anschließenden Bromoform-Abbau der Acetylgruppen nach Haas und Prelog erhältliche 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**65**) wird mit Thionylchlorid/DMF in das Disäurechlorid **66** überführt und durch Reaktion mit **63** zu Spiro-CN-PBD (**49**) umgesetzt. Dieses kann nach Chromatographie an Kieselgel mit 1% THF in Dichlormethan in einer Ausbeute von 28 % erhalten werden.

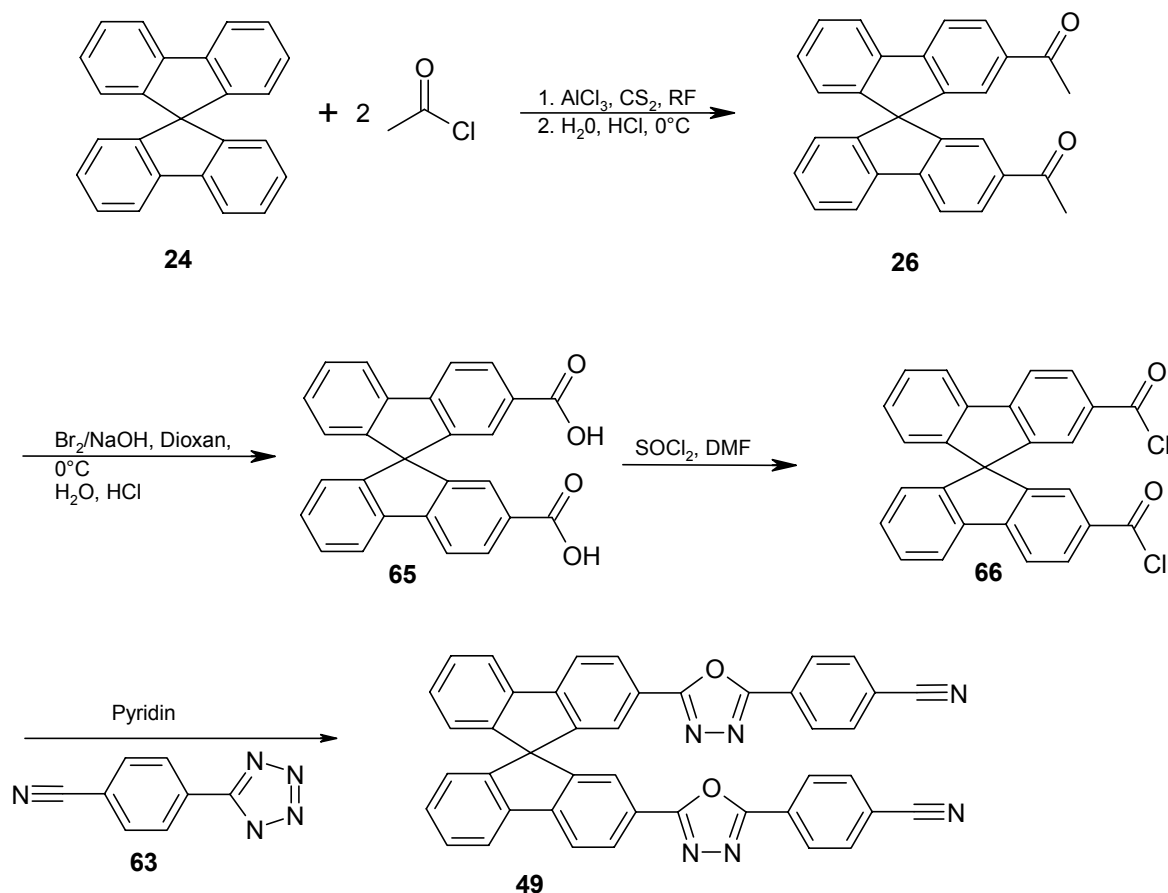


Abb. 59. Synthese von Spiro-CN-PBD (**49**).

## 5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 5.1 2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen

#### 5.1.1 Morphologische Untersuchungen

Ein wesentlicher Aspekt bei den in dieser Arbeit konzipierten und synthetisierten Verbindungen war die Klärung der Frage, ob der stabilisierende Einfluss der Spiroverknüpfung auf die Stabilität des amorphen Zustandes auch dann erhalten bleibt, wenn die beiden miteinander verknüpften  $\pi$ -Systeme unterschiedliche Funktionalitäten aufweisen. Eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Stabilität des Glaszustandes einer organischen Verbindung stellt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  dar. Sämtliche in dieser Arbeit synthetisierten Endverbindungen wurden daher mit der Methode der DSC hinsichtlich ihrer morphologischen Eigenschaften charakterisiert.

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Verbindungen wurden diese zunächst bis über den Schmelzpunkt heraus bei einer Heizrate von 10 °C/min aufgeheizt und die Schmelze anschließend schnell abgekühlt und einem zweiten Aufheizzyklus unterzogen. Dies ist notwendig, da nach der chemischen Präparation und Aufreinigung sich die Verbindungen zunächst in einem nicht definierten Phasenzustand befinden. So liegen Proben, die durch Umkristallisation gereinigt wurden, zunächst in kristalliner Form vor und müssen daher durch den ersten Aufheizzyklus mit anschließendem Abkühlen in den Glaszustand überführt werden.

##### 5.1.1.1 Ergebnisse am Spiro-AMO-tBu (45) und Spiro-AMPO-tBu (46)

Spiro-AMO-tBu (45) zeigt in der ersten Aufheizung kein Schmelzsignal. Daraus lässt sich schließen, dass die Verbindung vor dem ersten Aufheizen vollständig amorph vorgelegen hat. Dies deckt sich mit den bei der Synthese der Verbindung gemachten Beobachtungen, wonach es nicht möglich war, die Verbindung aus Lösung zu kristallisieren. Tatsächlich bilden sich weder in Dichlormethan, Chloroform, Toluol oder THF noch in Mischungen derselben untereinander oder mit Hexan oder Cyclohexan Kristallkeime aus den gesättigten Lösungen. Selbst bei langsamem Verdunsten der Lösungsmittel über einen Zeitraum von mehreren Wochen scheidet sich Spiro-AMO-tBu (45) stets als Film auf der Wandung der Glasgefäße ab, was ein weiterer Beleg für die kinetische Stabilität des amorphen Zustandes dieser spiroverbrückten

Verbindung ist. Die DSC-Kurve der zweiten Aufheizung nach schnellem Abkühlen der Schmelze ist in Abb. 60 dargestellt. Der Glasübergang kann als Versatz der Basislinie bei 165 °C registriert werden.

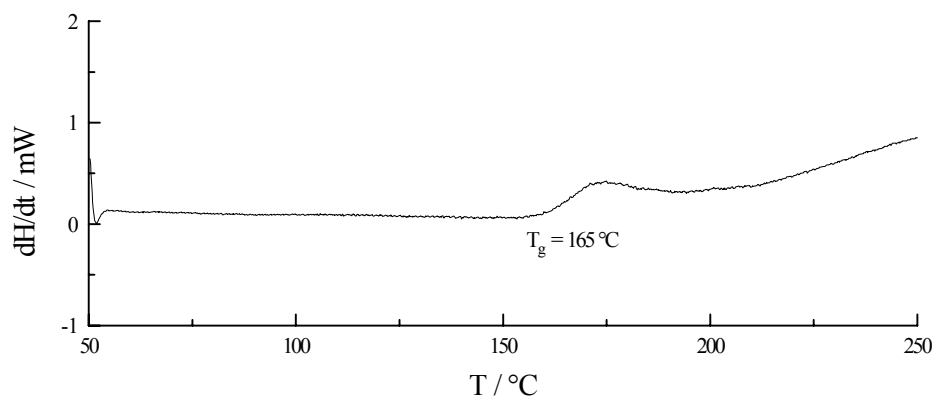


Abb. 60. DSC-Thermogramm von Spiro-AMO-tBu (**45**), 2. Heizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

Das um einen Phenylring verlängerte Spiro-AMPO-tBu (**46**) zeigt hinsichtlich seiner Morphologie das gleiche Verhalten wie **45**. Auch hier kann weder beim ersten noch beim zweiten Aufheizen ein Schmelzsignal beobachtet werden. Der Glasübergang von **46** zeigt sich bei einem gegenüber **45** um 12 °C erhöhten Wert von 177 °C, was auf die vergrößerte Molmasse durch die Einführung der zusätzlichen Phenylringe zurückgeführt werden kann.

#### 5.1.1.2 Ergebnisse am Spiro-AMO-CN (**47**) und Spiro-AMPO-CN (**48**)

Ein anderes Bild bietet sich, wenn, wie in den Verbindungen Spiro-AMO-CN (**47**) und Spiro-AMPO-CN (**48**), der *tert*-Butyl-Substituent gegen eine Cyanogruppe ausgetauscht wird. Das in Abb. 61 dargestellte DSC-Thermogramm zeigt die zweite Aufheizkurve von **48**.

Spiro-AMO-CN (**47**) zeigt beim ersten Aufheizen ein Schmelzsignal bei 293 °C. In der zweiten Aufheizkurve kann der Glasübergang bei 168 °C beobachtet werden. Bei 235 °C schließt sich ein exothermes Signal für die Rekristallisation der Verbindung, gefolgt von dem Schmelzpeak bei 293 °C an. Obwohl sich der Glasübergang von **47** von Spiro-AMO-tBu (**45**) nur um 3 °C unterscheidet, weist **47** eine erheblich größere Tendenz zur Rekristallisation auf, was durch den in der Zeitskala des DSC-Experimentes bei Überschreitung der Glas temperatur eintretenden Rekristallisationsprozess belegt wird. Die gleiche Beobachtung konnte auch bei der Synthese der Verbindung gemacht werden. Im Gegensatz zu den *tert*-Butyl-substituierten

Oxadiazolderivaten konnten von Spiro-AMO-CN (**47**) und Spiro-AMPO-CN (**48**) durch Kristallisation aus THF feinkristalline Pulver erhalten werden.

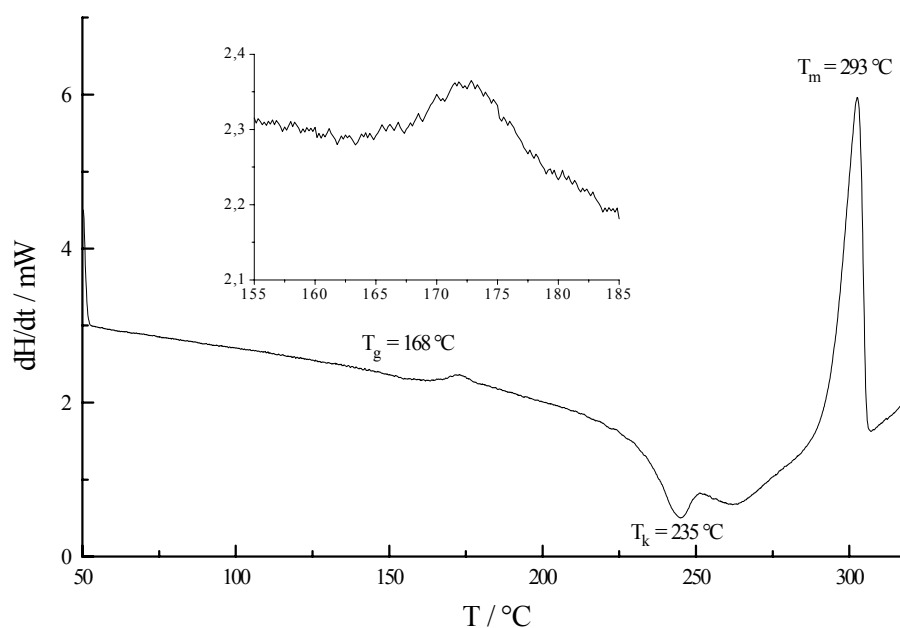


Abb. 61. DSC-Thermogramm von Spiro-AMO-CN (**47**), 2. Heizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

Die höhere Tendenz zur Kristallisation in den cyanosubstituierten Oxadiazolderivaten kann durch die Steifheit der linearen Cyanogruppe erklärt werden. Offensichtlich wird der im kristallinen Zustand favorisierten Anordnung der  $\pi$ -Systeme durch den steifen und linearen Aufbau der Cyanosubstituenten weniger Widerstand entgegengesetzt als durch die mehr Raum einnehmenden *tert*-Butylgruppen. Ähnliche Verhältnisse liegen in den in der Elektrolumineszenz eingesetzten, löslichen Polymeren vor, bei denen die Stapelung der  $\pi$ -Systeme durch den Einsatz von langen, raumfüllenden Seitenketten verhindert, und damit die Löslichkeit der Polymere überhaupt erst ermöglicht wird. Obwohl die Glastemperaturen durch die Anwendung von Seitenketten doch deutlich negativ beeinflusst werden, führen diese infolge ihrer zahlreichen Freiheitsgrade und der dadurch erschwerten regelmäßigen Anordnung in einem Kristallgitter doch zu annähernd niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeiten.

In dem um einen Phenylring verlängerten, zum Spiro-AMPO-tBu (**46**) analogen Spiro-AMPO-CN (**48**) liegt der Glasübergang bei 212 °C, ein Schmelzsignal tritt nur in der ersten Aufheizung bei 299 °C in Erscheinung.

Obwohl die untersuchte Probe des Spiro-AMPO-CN (**48**) zu Anfang kristallin vorgelegt hat, kann im Gegensatz zum Spiro-AMO-CN (**47**) bei dieser Verbindung in der zweiten Auf-



heizung keine Rekristallisation und somit auch kein Schmelzsignal beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung wäre hier, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit durch das erhöhte Molekulargewicht und die zusätzliche Zahl von Freiheitsgraden durch die Einführung des zusätzlichen Phenylsubstituenten in das konjugierte System zum Teil verlangsamt wird.

### 5.1.1.3 Ergebnisse am Spiro-CN-PBD (49)

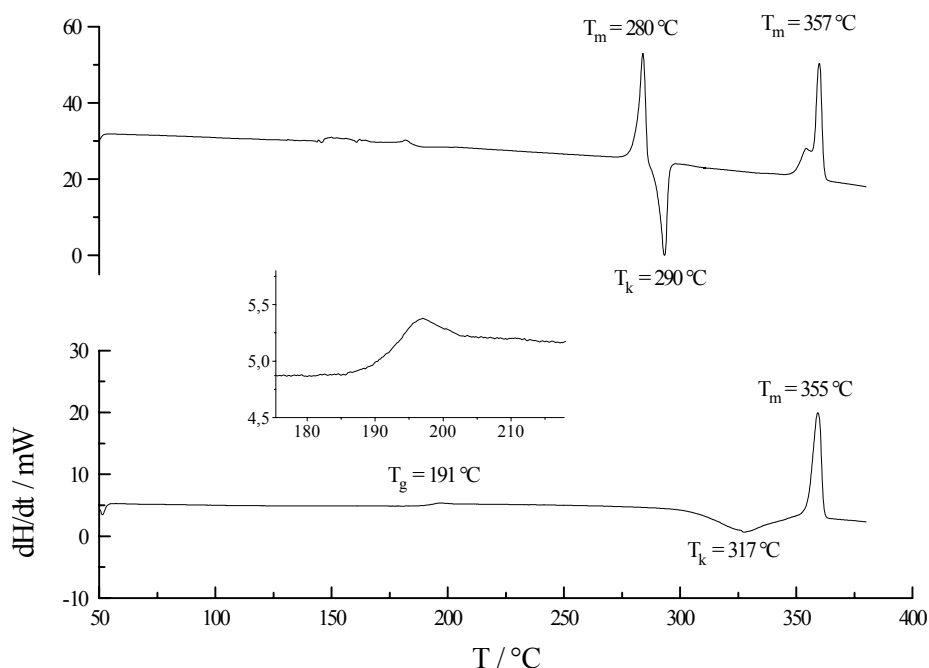


Abb. 62. DSC-Thermogramm von Spiro-CN-PBD (49), 1. Heizzyklus und 2. Heizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

Das als cyanosubstituiertes Analogon zu dem Elektronenleiter Spiro-PBD (6) synthetisierte Spiro-CN-PBD (49) zeigt im ersten Aufheizen ein Schmelzsignal bei 280 °C. Bei weiterem Aufheizen der Verbindung tritt allerdings bei 290 °C eine Rekristallisation der Schmelze zu einem neuen kristallinen Zustand ein, welcher erst bei 357 °C wieder in den geschmolzenen Zustand übergeht. Im zweiten Aufheizen zeigt sich der Glasübergang als Versatz der Basislinie bei 191 °C, gefolgt von einem exothermen Rekristallisationssignal bei 317 °C. Das Schmelzsignal kann in Folge bei 355 °C registriert werden. Die erste und zweite Aufheizung von Spiro-CN-PBD (49) sind in Abb. 62 dargestellt.

Für dieses thermische Verhalten bieten sich zwei Erklärungen an: Entweder tritt während der Erwärmung eine chemische Veränderung des Materiales ein, oder die Substanz tritt in verschiedenen polymorphen Kristallmodifikationen auf. Zur Klärung dieser Frage wurde die

Probe nach Durchführung der thermischen Untersuchung erneut einer NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **49** nach der DSC-Untersuchung zeigte keine chemische Veränderung der Verbindung, die Signale in beiden Spektren verhalten sich deckungsgleich.

Das thermische Verhalten von **49** kann daher nur durch das Auftreten von verschiedenen polymorphen Kristallmodifikationen erklärt werden. Bei der Synthese der Verbindung fällt Spiro-CN-PBD (**49**) demnach zuerst in einer metastabilen Kristallmodifikation an, welche nach dem ersten Schmelzen zu einer stabileren Kristallform rekristallisiert, die einen weitaus höheren Schmelzpunkt aufweist. Auffallend ist hierbei, dass die bei der ersten Rekristallisation gebildete kristalline Phase noch immer aus zwei verschiedenen Modifikationen besteht, was sich an dem auftretenden Doppelpeak für das Schmelzsignal erkennen lässt. Die stabilere Kristallform wird auch bei der Rekristallisation des bei rascher Abkühlung erhaltenen Glases bevorzugt gebildet, wie aus der zweiten Aufheizkurve ersichtlich wird.

Das Auftreten polymorpher Modifikationen organischer Gläser und deren Umwandlung ineinander durch Schmelz-Rekristallisationsprozesse ist auch bei den symmetrischen Spirooligophenolen [190] und anderen, für Anwendungen in der Elektrolumineszenz verwendeten Substanzklassen wie beispielsweise Starburst-Arylaminen [221-223], beobachtet worden.

#### 5.1.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Eine Zusammenfassung der morphologischen Daten der Verbindungen **45** – **49** ist in Tab. 2 gegeben. Alle untersuchten Verbindungen besitzen hohe Glasübergangstemperaturen mit Werten zwischen 165 und 212 °C. Dies zeigt, dass der positive Einfluss der Spiroverknüpfung auf die Stabilität des amorphen Zustandes auch bei einer „unsymmetrischen“ Donor-Akzeptor Substitution erhalten bleibt. Vor allem die *tert*-Butyl-substituierten Oxadiazolderivate zeigen eine ausserordentlich geringe Tendenz zur Kristallisation. Eine Erklärung hierfür sind sterische Einflüsse der voluminösen *tert*-Butylgruppen, die eine kinetische Stabilisierung des amorphen Zustandes bewirken. Demgegenüber zeigen die cyano-substituierten Verbindungen infolge der Steifheit der linearen Cyanogruppe trotz tendenziell höherer Glastemperaturen eine geringere Stabilität des amorphen Zustandes, so dass hier auch Rekristallisations- und Schmelzsignale beobachtet werden können.

Tab. 2. Phasenumwandlungstemperaturen der 2,2'-A-7,7'-B substituierten Spiroverbindungen.

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>k</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]
Spiro-AMO-tBu ( <b>45</b> )	165	-	-
Spiro-AMPO-tBu ( <b>46</b> )	177	-	-
Spiro-AMO-CN ( <b>47</b> )	168	235	293
Spiro-AMPO-CN ( <b>48</b> )	212	-	299*
Spiro-CN-PBD ( <b>49</b> )		290*	280*
			351*,357*
	191	317	355

\* = Werte aus der 1. Aufheizung

## 5.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

### 5.1.2.1 Ergebnisse am Spiro-AMO-tBu (**45**)

In Abb. 63 ist das Absorptionsspektrum von Spiro-AMO-tBu (**45**) in verdünnter Lösung und im durch Spincoating auf Glas hergestellten Film gezeigt. Spiro-AMO-tBu (**45**) zeigt zwei breite Absorptionsbanden mit Maxima bei 302 nm und 389 nm. Die Extinktionskoeffizienten dieser beiden Banden betragen  $6.7 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $7.8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Im festen Zustand ist keine Verschiebung der Absorptionsbande zu registrieren, auch dort kann das Maximum der langwelligen Absorption bei 389 nm gefunden werden. Das Fluoreszenzspektrum in Lösung zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 477 nm. Für die Quantenausbeute der Fluoreszenz in Lösung wurde ein Wert von 62 % ermittelt. Das im festen Zustand gemessene Fluoreszenzspektrum ist nahezu deckungsgleich mit dem in Lösung gemessenen und besitzt sein Maximum ebenfalls bei 477 nm.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Emission im Festkörper dem Lumineszenzverhalten isolierter Moleküle in verdünnter Lösung entspricht, was als eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendbarkeit eines Fluoreszenzfarbstoffes für Anwendungen in der organischen Elektrolumineszenz angesehen wird, und bereits in der Reihe der Spiro-Oligophenyle beobachtet werden konnte [21]. Insbesondere lassen sich selbst im festen Zustand keine langwelligen Excimerenbanden registrieren. Dies ist ein Beleg für den sterischen Anspruch der spiroverknüpften Verbindung und die Schwäche der intermolekularen Wechselwirkungen.

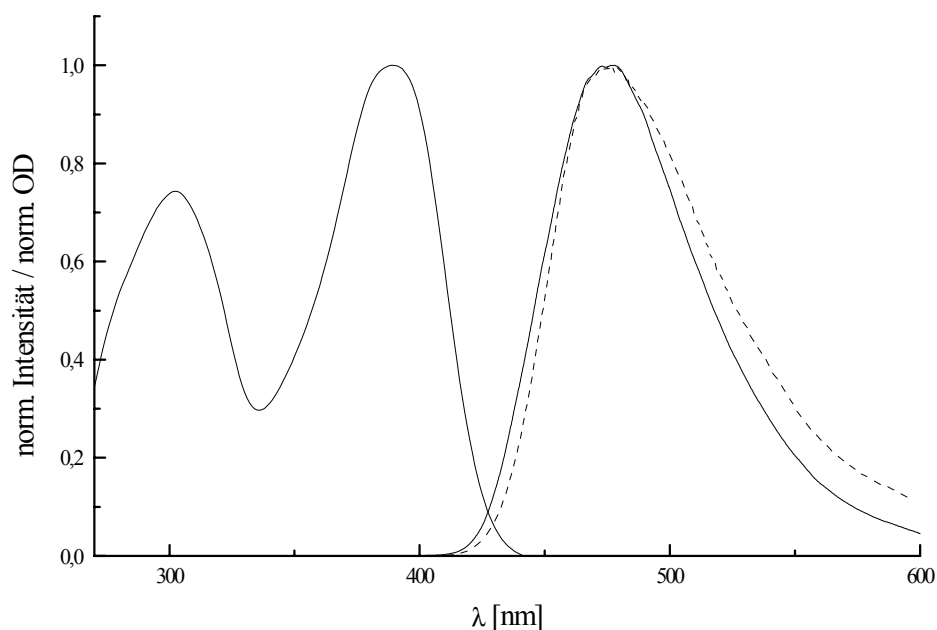


Abb. 63. Absorptions- und Emissionsspektrum von Spiro-AMO-tBu (**45**) in verdünnter Lösung (Dichlormethan, —) und im festen Zustand (Film auf Glas, aufgebracht durch Spincoating aus Dichlormethan-Lösung, - - - - -).

Auffallend sowohl im Absorptions- als auch im Emissionsspektrum ist die Breite und Strukturlosigkeit der Banden. Weder in den Absorptions- noch in den Emissionsbanden lässt sich eine Schwingungsfeinstruktur erkennen, auch besitzt der Stokes-Shift mit 88 nm einen sehr hohen Wert. Diese Befunde deuten darauf hin, dass sich die Ladungsverteilung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes der Moleküle stark voneinander unterscheiden. Die elektronischen Übergänge können daher als intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge zwischen der elektronenreichen Diphenylamingruppe und der elektronenziehenden Oxadiazolfunktion charakterisiert werden, was auch im Falle ähnlicher Donor-Akzeptor substituierter bipolarer Fluoreszenzfarbstoffe [133] beobachtet wurde. Diese Überlegung kann durch einen Vergleich mit den spektralen Charakteristiken von Spiro-PBD (**6**) weiter untermauert werden. Spiro-PBD (**6**), welches in 7- und 7'-Position Wasserstoffatome anstelle der Diphenylaminfunktionalitäten aufweist, zeigt im Absorptionsspektrum zwei Maxima bei 311 nm und 330 nm, die durch Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen dem (0-2) und dem (0-1)-Übergang zugeordnet werden konnten [18], sowie ein strukturiertes Fluoreszenzspektrum mit einem Maximum bei 373 nm und zusätzlichen Banden bei 355 nm

und 393 nm. Der elektronische Einfluss der Diphenylamingruppe im Spiro-AMO-tBu (**45**) führt somit zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums um 104 nm.

#### 5.1.2.2 Ergebnisse am Spiro-AMPO-tBu (**46**)

Das um einen zusätzlichen Phenylring in seinem konjugierten System verlängerte Spiro-AMPO-tBu (**46**) zeigt im Absorptionsspektrum zwei starke Banden bei 306 und 374 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $7.9 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $9.6 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine zusätzliche schwache Bande bei 337 nm. Wie auch im Falle von **45** ist die Emissionscharakteristik von **46** in Lösung durch eine breite, strukturlose Bande gekennzeichnet. Diese hat ihr Maximum bei einer Wellenlänge von 497 nm und zeigt damit eine durch die Ausweitung des konjugierten Systems bedingte, bathofluore Verschiebung von 20 nm verglichen mit **45**. Für die Quantenausbeute der Fluoreszenz in Lösung konnte ein Wert von 70 % ermittelt werden.

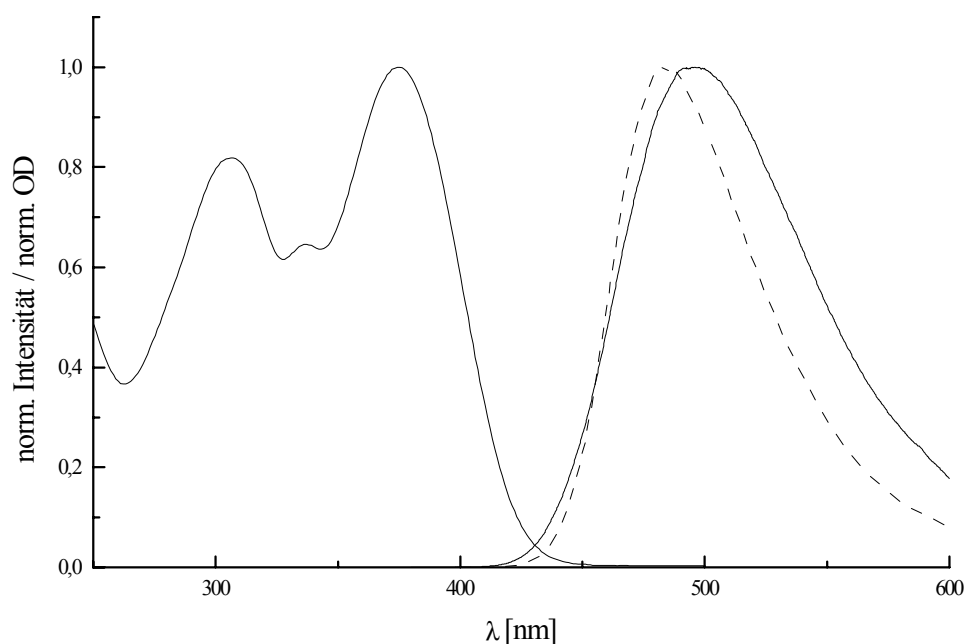


Abb. 64. Absorptions- und Emissionsspektrum von Spiro-AMPO-tBu (**46**) in verdünnter Lösung (Dichlormethan, —) und im festen Zustand (Film auf Glas, aufgebracht durch Spincoating aus Dichlormethan-Lösung, -----).

Das Absorptionsspektrum im festen Zustand entspricht in seiner Form dem Absorptionsspektrum in verdünnter Lösung und zeigt ebenso drei Banden bei Wellenlängen von 310, 337 und 379 nm. Auffallend ist, dass die Emissionsbande im festen Zustand mit

einem Maximum bei 483 nm verglichen mit der Emission in Lösung zum einen um 14 nm in den kurzwelligen Bereich verschoben ist, und zum anderen eine deutlich geringere Halbwertsbreite aufweist. Diese Beobachtung kann auf die Auswirkung der unterschiedlichen Polaritäten der Umgebung in Lösung und im festen Zustand zurückgeführt werden. Offensichtlich wird der angeregte Zustand mit seinem starken Charge-Transfercharakter durch das polare Lösungsmittel Dichlormethan besser stabilisiert, als dies im Film der Fall ist.

Diese Überlegung wird durch die Befunde im Falle der mit der im Gegensatz zur *tert*-Butylgruppe stärker elektronenziehenden Cyanogruppe versehenen Verbindungen Spiro-AMO-CN (47) und Spiro-AMPO-CN (48) weiter unterstützt.

### 5.1.2.3 Ergebnisse am Spiro-AMO-CN (47)

Das Absorptionsspektrum von Spiro-AMO-CN (47) in Lösung zeigt wie das Spektrum von Spiro-AMO-*t*Bu (45) zwei Banden mit Maxima bei 304 nm und 400 nm. Die Extinktionskoeffizienten in dieser Verbindung betragen  $6.9 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $7.4 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Das Absorptionsspektrum im festen Zustand zeigt ein Maximum bei 406 nm.

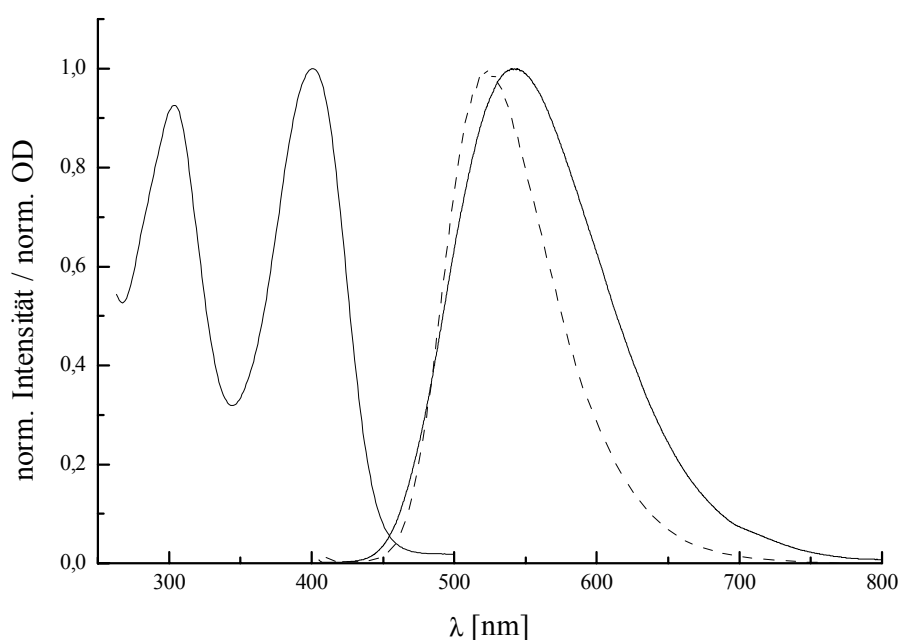


Abb. 65. Absorptions- und Emissionsspektrum von Spiro-AMO-CN (47) in verdünnter Lösung (Dichlormethan, —) und im festen Zustand (Film auf Glas, aufgebracht durch Spincoating aus Dichlormethan-Lösung, -----).

Während die Absorptionscharakteristiken durch den stärker elektronenziehenden Charakter der Cyanogruppe kaum beeinflusst werden, zeigt das Emissionsspektrum in Lösung mit

einem Maximum bei 541 nm eine starke bathofluore Verschiebung von 64 nm verglichen mit **45**. Eine Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeuten war sowohl im Falle von **47** als auch **48** nicht möglich, da das verwendete Fluoreszenzgerät die Aufnahme korrigierter Spektren nur bis zu einer maximalen Wellenlänge von 600 nm gestattet. Das Emissionsspektrum im festen Zustand ist, verglichen mit dem Emissionsspektrum in Lösung, auch bei dieser Verbindung in den kurzwelligen Bereich verschoben und zeigt mit einem Maximum bei 524 nm einen Unterschied von 17 nm zu dem Emissionsspektrum in Lösung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Charge-Transfer-Charakter des angeregten Zustandes in dieser Verbindung infolge der Wirkung der stärker elektronenziehenden Cyanogruppe noch stärker ausgeprägt ist als im Falle von **45**, und daher durch das polare Lösungsmittel Dichlormethan eine noch stärkere Stabilisierung erfährt, was zu einer Energieabnahme des angeregten Zustandes und damit einer längerwelligen Emission als im festen Zustand führt.

#### 5.1.2.4 Ergebnisse am Spiro-AMPO-CN (**48**)

Spiro-AMPO-CN (**48**) zeigt in seinem Absorptionsspektrum in Lösung zwei starke Banden bei 312 nm und 383 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $7.2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $8.2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sowie eine schwache Bande bei 340 nm.

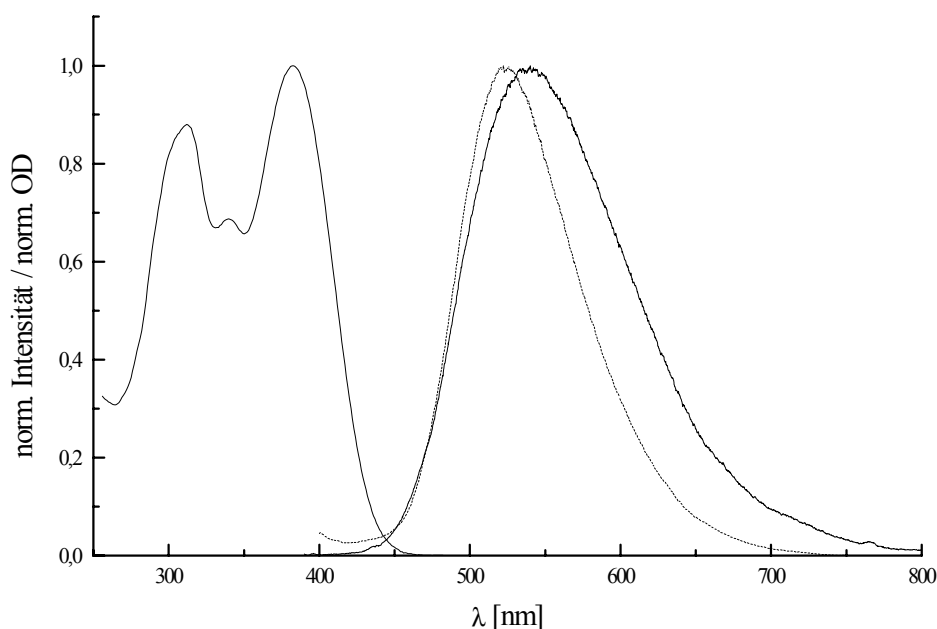


Abb. 66. Absorptions- und Emissionsspektrum von Spiro-AMPO-CN (**48**) in verdünnter Lösung (Dichlormethan, —) und im festen Zustand (Film auf Glas, aufgebracht durch Spincoating aus Dichlormethan-Lösung, -----).

Die Absorptionsmaxima im festen Zustand sind, wie auch schon bei den anderen Verbindungen beobachtet, nur geringfügig rotverschoben und besitzen Werte von 322 nm, 344 nm und 404 nm.

Im Gegensatz zum Spiro-AMPO-tBu (**46**) macht sich im Emissionsspektrum des Spiro-AMPO-CN (**48**) die Verlängerung des konjugierten Systems durch den zusätzlichen Phenylring kaum mehr bemerkbar. Das Emissionsmaximum in Lösung besitzt einen Wert von 540 nm, im festen Zustand tritt eine hypsofluore Verschiebung um 14 nm auf einen Wert von 526 nm ein.

#### 5.1.2.5 Ergebnisse am Spiro-CN-PBD (**49**)

Die Absorptions- und Emissionsspektren von Spiro-CN-PBD (**49**) zeigen –wie zu erwarten ist- eine starke Verwandtschaft zu dem analogen *tert*-Butyl substituierten Spiro-PBD (**6**).

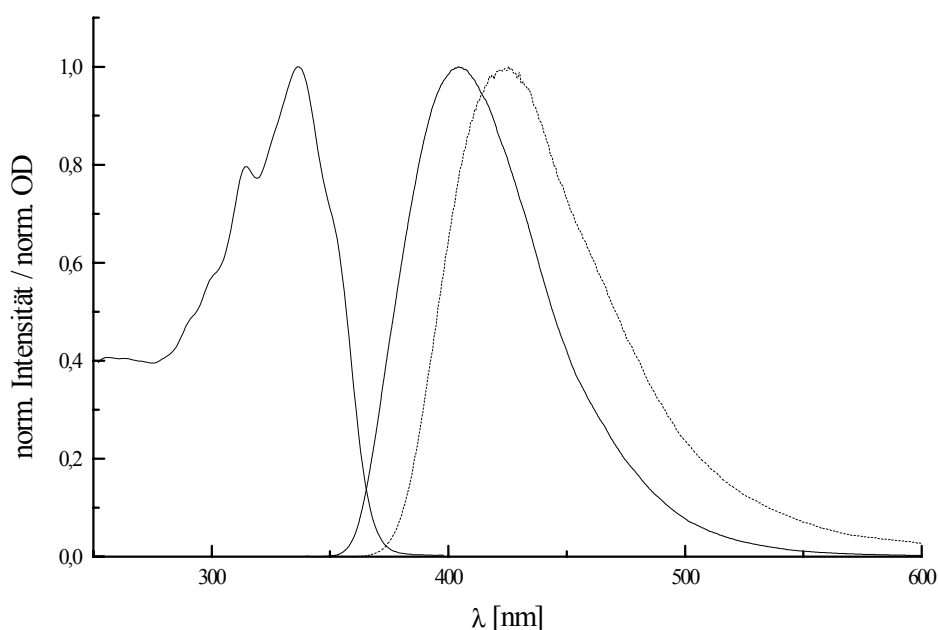


Abb. 67. Absorptions- und Emissionsspektrum von Spiro-CN-PBD (**49**) in verdünnter Lösung (Dichlormethan, —) und im festen Zustand (Film auf Glas, aufgebracht durch Spincoating aus Dichlormethan-Lösung, -----).

Hinsichtlich der Absorption kann wie im Falle des Spiro-PBD (**6**) ein strukturiertes Spektrum mit zwei Maxima bei 314 nm und 337 nm mit Extinktionskoeffizienten von  $6.2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $7.8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  registriert werden. Das Emissionsspektrum jedoch zeigt, anders als im Falle von **6**, keine Schwingungsfeinstruktur, sondern nur eine Bande mit einem Maximum bei 404 nm und einer Quantenausbeute von 50 %. Im festen Zustand werden so-



wohl die Maxima der Absorption als auch die der Emission bathochrom verschoben. Das Absorptionsmaximum tritt hier bei 344 nm in Erscheinung; das Maximum der Emission liegt bei 425 nm. Der Unterschied hinsichtlich der Schwingungsfeinstruktur im Falle der Absorption und der Emission deutet darauf hin, dass der Grundzustand des Moleküls planarer ist als der angeregte Zustand.

### 5.1.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle untersuchten Verbindungen zeigen eine intensive Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch im festen Zustand. Die Emissionswellenlänge kann sowohl durch die Länge des konjugierten Systems, als auch durch die Akzeptorstärke der Endgruppen des Oxadiazolsystems beeinflusst werden, was eine Variation des Emissionsmaximums im Bereich zwischen 404 nm (Spiro-CN-PBD, **49**) und 540 nm (Spiro-AMO-CN, **47**) ermöglicht. In allen Fällen entspricht die Emission im amorphen Film weitestgehend dem Emissionsverhalten isolierter Moleküle in verdünnter Lösung. Langwellige Excimerenbanden wurden nicht gefunden, was darauf hindeutet, dass intermolekulare Wechselwirkungen durch die sterisch anspruchsvolle Struktur der Chromophore unterbunden werden.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **45** – **49** sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der 2,2'-A-7,7'-B-substituierten Spiroverbindungen.

Verbindung	Messung in/als	$\lambda_{\max}$ (Absorption) [nm]	$\lambda_{\max}$ (Emission) [nm] ( $\Phi_F$ )
Spiro-AMO-tBu ( <b>45</b> )	Dichlormethan Film auf Glas	302 ( $6.7 \cdot 10^4$ ), 389 ( $7.8 \cdot 10^4$ ) 389	477 (62 %) 477
Spiro-AMPO-tBu ( <b>46</b> )	Dichlormethan Film auf Glas	306 ( $7.9 \cdot 10^4$ ), 337, 374 ( $9.6 \cdot 10^4$ ) 310, 340, 379 (max)	497 (70 %) 483
Spiro-AMO-CN ( <b>47</b> )	Dichlormethan Film auf Glas	304 ( $6.9 \cdot 10^4$ ), 400 ( $7.4 \cdot 10^4$ ) 406	541 524
Spiro-AMPO-CN ( <b>48</b> )	Dichlormethan Film auf Glas	312 ( $7.2 \cdot 10^4$ ), 340, 383 ( $8.2 \cdot 10^4$ ) 322, 344 (sh), 404 (max)	540 526
Spiro-CN-PBD ( <b>49</b> )	Dichlormethan Film auf Glas	314 ( $6.2 \cdot 10^4$ ), 337 ( $7.8 \cdot 10^4$ ) 344	404 (50 %) 425

## 5.2 2,7-A-2',7'-B substituierte Spiroverbindungen

Die Motivation für die Synthese der Verbindungen Spiro-DPSP (**28**), Spiro-SPO (**29**), Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) war durch das Ziel gegeben, mehrere der in einer organischen LED benötigte Funktionalitäten von Ladungstransport und Emission in einem Molekül zusammenzufassen und so die Zahl der für eine hohe Effizienz notwendigen Schichten in einer OLED zu reduzieren. Hierbei sollten **28** und **29** Kombinationen einer zur Emission befähigten Funktionalität mit Loch- bzw. Elektronentransportfunktionalitäten darstellen, während im Falle von **30** und **31** durch Kombination von Loch- mit Elektronentransportfunktionalitäten bipolaren Ladungstransportmaterialien synthetisiert werden sollten.

### 5.2.1 Morphologische Untersuchungen

#### 5.2.1.1 Ergebnisse am Spiro-DPSP (**28**)

Die DSC-Kurven der ersten und zweiten Aufheizung von Spiro-DPSP (**28**) sind in Abb. 68 und Abb. 69 dargestellt.

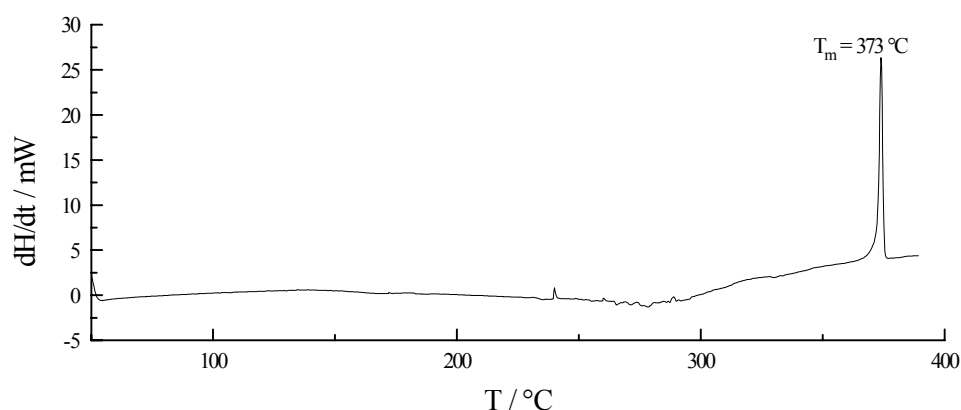


Abb. 68. DSC-Thermogramm von Spiro-DPSP (**28**), 1. Heizzyklus. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

In der ersten Aufheizkurve ist lediglich ein Schmelzsignal bei 373 °C zu registrieren, was zeigt, dass die Probe vor der Aufheizung vollständig in kristalliner Form vorgelegen hat. Die zwischen 250 °C und 300 °C auftretenden Störungen sowie der leichte Anstieg der Kurve ab 300 °C sind möglicherweise auf den Verlust von noch im Kristallgitter eingebauten Lösungsmittelresten (Dioxan) zurückzuführen, die trotz mehrtägiger Trocknung im Vakuum nicht vollständig entfernt werden konnten.

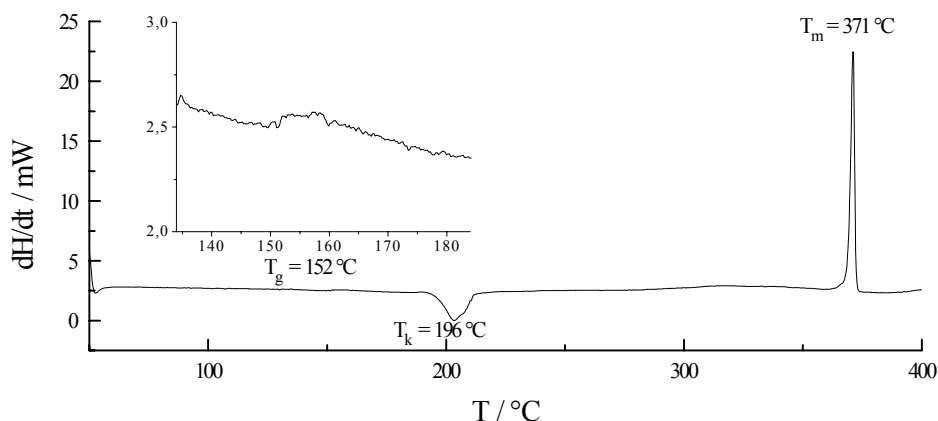


Abb. 69. DSC-Thermogramm von Spiro-DPSP (**28**), 2. Heizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

Die zweite Aufheizkurve nach rascher Abkühlung der Schmelze zeigt die Glasübergangsstufe als Versatz bei 152 °C. Bei 196 °C kann ein exothermes Rekrystallisationssignal gefunden werden, bevor die nun wieder kristallin vorliegende Verbindung bei 371 °C schmilzt. Ein Vergleich mit den „symmetrischen“ Stammverbindungen von Spiro-DPSP, Spirosexiphenyl (**2**) und Spiro-TAD (**5**, R = Phenyl) [21] zeigt, dass die Phasenübergangstemperaturen des Spiro-DPSP (**28**) genau zwischen den Phasenübergangstemperaturen der symmetrischen Spiro-Stammverbindungen liegen. Spirosexiphenyl (**2**) zeigt den Glasübergang bei 212 °C und einen anschließenden Rekrystallisationsprozess bei 271 °C. Der Schmelzpunkt des Spirosexiphenyls (**2**) beträgt 408 °C. Spiro-TAD (**5**) hingegen besitzt eine Glasübergangsstufe bei 133 °C, die Rekrystallisation tritt bei 185 °C ein und der Schmelzpunkt liegt bei 275 °C.

Obwohl sich die drei Verbindungen hinsichtlich ihrer molaren Masse kaum voneinander unterscheiden und die gleiche Anzahl an Phenylringen besitzen, zeigen sie doch große Unterschiede in den Phasenübergangstemperaturen. Ein Grund hierfür ist möglicherweise die unterschiedliche Zahl an Rotationsfreiheitsgraden in den Molekülen. Während im Spirosexiphenyl (**2**) nur um insgesamt 8 Bindungen in den terminalen Biphenyleinheiten eine freie Rotation möglich ist, steigt diese Zahl im Spiro-TAD (**5**) auf 12, wobei Spiro-DPSP (**28**) mit 10 frei rotierbaren Bindungen eine Mittelstellung einnimmt. Es ist zu erwarten, dass mit steigender Anzahl der Bindungen, um die eine freie Rotation erfolgen kann, der Schmelzpunkt und damit, nach der Regel von Beaman und Boyer, auch die Glasübergangstemperatur niedrigere Werte annehmen.

### 5.2.1.2 Ergebnisse am Spiro-SPO (29)

Im Spiro-SPO (29), welches eine Kombination von Spirosexiphenyl (2) und Spiro-PBD (6) darstellt, konnten sowohl beim ersten als auch beim zweiten Aufheizen keine Schmelz- oder Rekristallisationssignale beobachtet werden. Die nach Abkühlung aus der Schmelze erhaltene, in Abb. 70 dargestellte, zweite Aufheizkurve zeigt lediglich den Glasübergang als exothermen Versatz der Basislinie bei einer Temperatur von 177 °C. Dies kann als Beleg dafür gewertet werden, dass die Verbindung schon vor dem ersten Aufheizen in vollständig amorph Form vorgelegen hat. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Verbindung Spiro-PBD (6). Bei dieser Verbindung konnte nur im ersten Heizzyklus ein Schmelzsignal beobachtet werden [21], während im zweiten Heizzyklus nur noch der Glasübergang bei 163 °C registriert wurde. Ebenso wie in 28 liegt auch im Spiro-SPO (29) der Glasübergang mit 177 °C zwischen den Werten für Spirosexiphenyl (2) (212 °C) und Spiro-PBD (6) (163 °C).

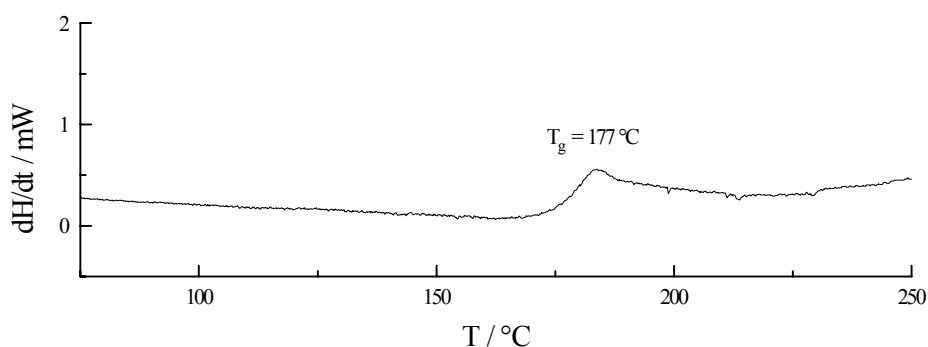


Abb. 70. DSC-Thermogramm von Spiro-SPO (29), 2. Heizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

### 5.2.1.3 Ergebnisse am Spiro-DPO (30)

Im Spiro-DPO (30), das sich aus den funktionellen Einheiten des Spiro-TAD (5, R = Phenyl) und Spiro-PBD (6) zusammensetzt, kann im zweiten Aufheizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze nur das Glasübergangssignal bei 139 °C festgestellt werden, obwohl in der ersten Aufheizung ein exothermes Signal bei 234 °C für das Schmelzen der Verbindung registriert wurde. Diese Beobachtungen im Falle des Spiro-PBD (6), Spiro-SPO (29) und Spiro-DPO (30) deuten wie auch in den Verbindungen 45 und 46 darauf hin, dass die geringe Tendenz zur Rekristallisation innerhalb der Zeitskala des DSC-Experimentes in direktem Zusammenhang mit dem Vorhandensein der *tert*-Butylphenyloxadiazeleinheit steht. Auch beim Spiro-DPO (30) bestätigt sich wieder die Beobachtung, dass die Glasübergangstemperaturen der gemischten Spiroverbindungen im Bereich zwischen den Werten der symmetrischen Stamm-

verbindungen angesiedelt sind. Der Glasübergang liegt mit 139 °C um 6 °C höher als im Spiro-TAD (**5**), aber um 24 °C niedriger als im Spiro-PBD (**6**).

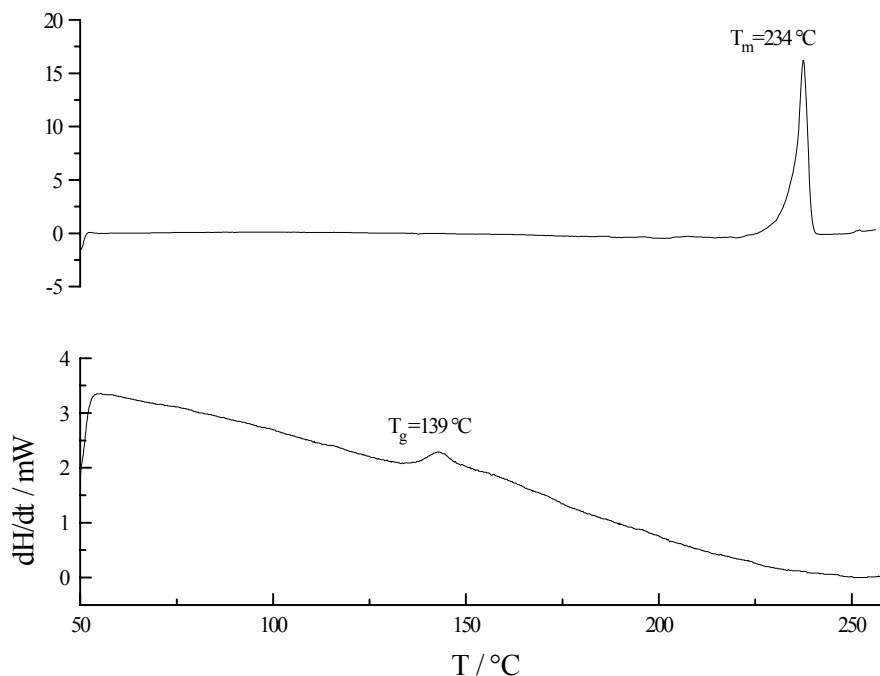


Abb. 71. DSC-Thermogramm von Spiro-DPO (**30**), 1. Heizzyklus und 2. Heizzyklus nach Abkühlung aus der Schmelze. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

#### 5.2.1.4 Ergebnisse am Spiro-MeO-DPO (**31**)

Spiro-MeO-DPO (**31**) zeigt wie Spiro-SPO (**29**) im ersten Heizen kein Schmelzsignal, so dass auch hier gefolgert werden muss, dass die Verbindung schon vor dem ersten Aufheizen vollständig amorph vorgelegen hat. Der Glasübergang konnte aus der zweiten Aufheizkurve bei 111 °C ermittelt werden. Auch in der zweiten Aufheizung konnten weder Rekristallisations- noch Schmelzsignale beobachtet werden. Der Glasübergang liegt um 28 °C unter dem Wert für Spiro-DPO (**30**). In diesem Fall kann die Zunahme der molekularen Beweglichkeit durch die zusätzlichen Methoxy-Gruppen in para-Stellung der Diphenylamin-Substituenten als Erklärung für die Abnahme der Glastemperatur angeführt werden. Ähnliche Verhältnisse findet man beim Vergleich der entsprechenden symmetrischen Spiroverbindungen, wo Spiro-MeO-TAD (**5**, R = Methoxyphenyl) mit 121 °C eine um 11 °C niedrigere Glastemperatur als Spiro-TAD (**5**, R = Phenyl) besitzt [99].

### 5.2.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der positive Einfluss der Spiroverknüpfung auf die Höhe der Glasübergangstemperatur auch in den „unsymmetrischen“ Derivaten mit unterschiedlichen Funktionalitäten in der oberen und der unteren Hälfte des Spirobifluorens zeigt. Das thermische Verhalten der Oxadiazolderivate Spiro-SPO (**29**), Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) zeigt sehr große Ähnlichkeiten mit den schon diskutierten Verbindungen Spiro-AMO-tBu (**45**) und Spiro-AMPO-tBu (**46**). Alle untersuchten Verbindungen zeigen bezüglich ihrer Glasübergangstemperatur Werte, die zwischen denen der symmetrisch substituierten Spiroverbindungen angesiedelt sind, wobei ein Zusammenhang zwischen der zunehmenden Anzahl von Rotationsfreiheitsgraden und der Abnahme der Glasübergangstemperatur festgestellt werden kann.

Die thermoanalytischen Daten der Verbindungen **28** – **31** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Phasenumwandlungstemperaturen 2,7-A-2',7'-B substituierter Spiroverbindungen.

Verbindung	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>k</sub> [°C]	T <sub>m</sub> [°C]
Spiro-DPSP ( <b>28</b> )	152	196	371
Spiro-SPO ( <b>29</b> )	177	-	-
Spiro-DPO ( <b>30</b> )	139	-	234*
Spiro-MeO-DPO ( <b>31</b> )	111	-	-

\* = Werte aus der 1. Aufheizung.

### 5.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Spektroskopische Untersuchungen der Absorptions- und Emissionscharakteristiken der synthetisierten Verbindungen sollen darüber Aufschluß geben, inwiefern die Eigenschaften der einzelnen Funktionalitäten in dem Gesamtmolekül erhalten bleiben.

Der Frage nach der intramolekularen Energieübertragung von einem lokal angeregten Zustand in der einen Molekülhälfte in die andere Molekülhälfte im Spirobifluoren ist bis Heute viel Aufmerksamkeit gewidmet worden, da sich diese Verbindung infolge ihrer Symmetrie und des Vorhandenseins zweier geometrisch definierter, nur durch ein Spiro-Zentrum getrennter  $\pi$ -Systeme als Studienobjekt anbietet. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Shain und Mitarbeitern [224, 225]. Sie untersuchten den intramolekularen Transfer des niedrigsten angeregten Triplettzustandes im Spirobifluoren und in verwandten Heterospiroverbindungen mittels der ESR-Spektroskopie. Demnach ist das Triplett-Exciton bei

niedrigen Temperaturen (18 K) in einer Hälfte des Spirobifluorens lokalisiert und das Molekül zeigt  $C_{2v}$ -Symmetrie. Bei höheren Temperaturen (77 K) findet ein rascher Transfer des Excitons zwischen den beiden Hälften statt, und das gemessene ESR-Spektrum zeigt die für ein Molekül mit  $D_{2d}$ -Symmetrie zu erwartende Struktur. Die gemessenen Aktivierungsenergien für den Transfer des angeregten Zustandes wurden auf die Notwendigkeit von Torsionsschwingungen zur vibronischen Kopplung der beiden getrennten Systeme zurückgeführt. Diese Beobachtung wurde später auch beim Studium des Singulett-Excitontransfers gefunden und von anderen Gruppen sowohl für die Stammverbindung Spirobifluoren [226-230] als auch für Spirosexiphenyl [231] durch Messung der Fluoreszenz-polarisation bestätigt. Demnach sind die beiden konjugierten  $\pi$ -Systeme des Spirobifluorens im Schwingungsgrundzustand entkoppelt, da die senkrechte Orientierung der in beiden Systemen lokalisierten Übergangsdipolmomente in diesem Fall zu einem Verschwinden von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führt. Eine Übertragung der Anregungsenergie von einer Hälfte des Spirobifluorens in die andere ist nur dann möglich, wenn die Symmetrie des Moleküls durch Anregung von Schwingungszuständen gestört ist und so eine Wechselwirkung der Übergangsmomente stattfinden kann.

Andererseits zeigen jedoch vor allem die Ergebnisse photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen, dass eine Wechselwirkung der beiden molekularen Hälften des Spirobifluorens und davon abgeleiteter Verbindungen auch durch die sogenannte „Spirokonjugation“ möglich werden kann [18, 232-235]. Der Begriff „Spirokonjugation“ bezeichnet die Orbitalwechselwirkung von  $\pi$ -Orbitalen, die sich an den vier, direkt an das zentrale Spirokohlenstoffatom gebundenen Kohlenstoffatomen befinden. In zwei zueinander senkrechten und durch ein tetraedrisches Atom verknüpften  $\pi$ -Systemen können diejenigen MO's beider Systeme durch Spirokonjugation miteinander wechselwirken, deren endständige  $2p_{\pi}$ -Atomorbitale jeweils antisymmetrisch zueinander sind. Diese endständigen antisymmetrischen  $2p_{\pi}$ -Atomorbitale können dann relativ zueinander zwei Anordnungen einnehmen, „spiroantibindend“ und „spirobindend“. Die zu einer spirobindenden Wechselwirkung führende Orbital-symmetrie ist schematisch in Abb. 72 dargestellt.

Die Differenz zwischen den Energien der spiroantibindenden und der spirobindenden Kombination wird „Spiroaufspaltung“ genannt [236]. Wenn es sich bei den zur Spirokonjugation befähigten MO's der Teilsysteme um energetisch hochliegende MO's handelt (z.B. HOMO's), dann führt die Spirokonjugation im Photoelektronenspektrum der Verbindung zu einer beobachtbaren Bandenaufspaltung, die beispielsweise beim Vergleich der Photoelektro-

nenspektren von Spirobifluoren und Fluoren in der Bande des HOMO's gefunden werden konnte [232].

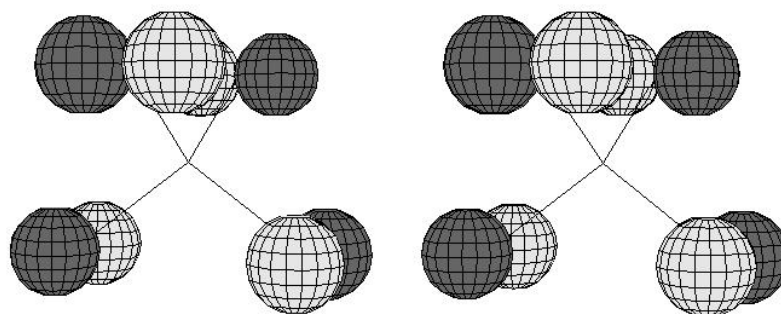


Abb. 72. Schematische Darstellung der Orbitalsymmetrie bei spirobinder Wechselwirkung (Stereobild).

Da die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen nicht mehr die im Spirobifluoren und in den symmetrisch substituierten Derivaten vorhandene  $D_{2d}$ -Symmetrie aufweisen, und außerdem eine zusätzliche elektronische Unsymmetrie der Molekülhälften gegeben ist, sind Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülhälften über das Spirozentrum hinweg nicht auszuschliessen.

#### 5.2.2.1 Ergebnisse am Spiro-SPO (29)

Das UV-VIS- und Fluoreszenzspektrum der als Emitter und Elektronentransporter konzipierten Verbindung Spiro-SPO (29) ist in Abb. 73 in Hexan, Dichlormethan und als Film auf Glas wiedergegeben. Das Absorptionsspektrum in Dichlormethan zeigt ein Maximum bei 331 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $12 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sowie zwei Schultern bei 320 nm und 345 nm. In Hexan war eine genaue Vorgabe der Konzentration und damit eine Berechnung des Extinktionskoeffizienten aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht möglich. Es ist jedoch keine wesentliche Änderung des Absorptionsspektrums zu erkennen, das Maximum erscheint bei 330 nm, die Schultern bei 317 nm und 343 nm. Im festen Zustand ist keine Feinstruktur mehr zu erkennen, das Maximum der Absorption liegt hier bei 337 nm. Wie ein Vergleich mit den Absorptionsspektren von Spirosexiphenyl (2) und Spiro-PBD (6) zeigt, kann das Spektrum von Spiro-SPO (29) als Summe der Spektren der Teilchromophore beschrieben werden. Dies bedeutet, dass im Spiro-SPO (29) die Kopplung der Chromophore im Grundzustand klein ist, da offenbar die Absorption in jedem der Teilchromophore getrennt erfolgt.



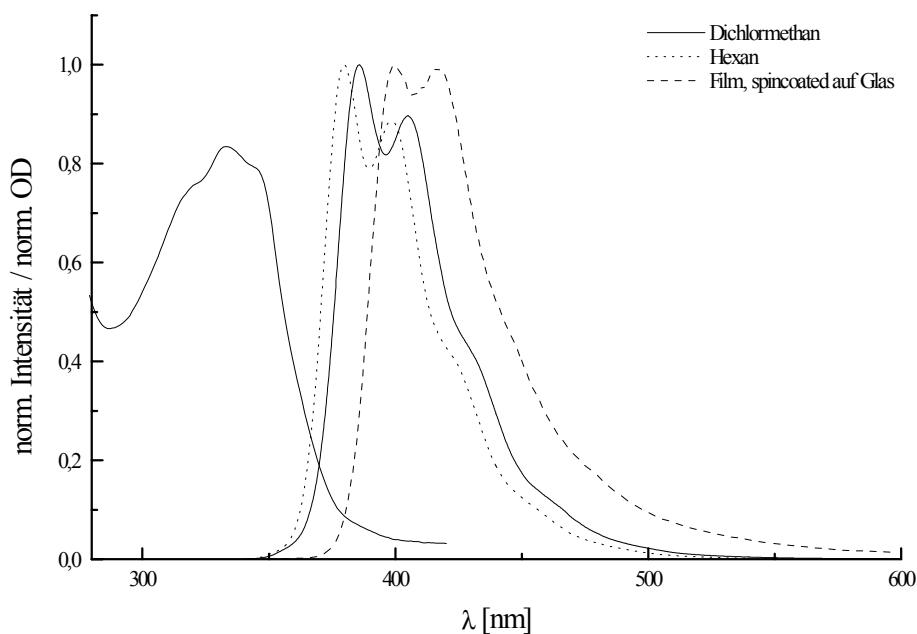


Abb. 73. Absorptions- und Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$ ) von Spiro-SPO (**29**) in verdünnter Lösung (Hexan, Dichlormethan) und im festen Zustand (Film auf Glas, aufgebracht durch Spincoating aus Dichlormethan-Lösung).

In Dichlormethan zeigt Spiro-SPO (**29**) ein strukturiertes Fluoreszenzspektrum mit zwei Banden bei 386 nm und 405 nm sowie einer Schulter bei 427 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Dichlormethan besitzt einen Wert von 78 %. Das Fluoreszenzspektrum zeigt keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung der Teilchromophore über das Spiro-Zentrum hinweg. In dem unpolareren Lösungsmittel Hexan tritt eine leichte hypsofluore Verschiebung der Fluoreszenzbanden um 6 nm ein, die Maxima liegen hier bei 380 nm und 399 nm mit einer Schulter bei 420 nm. Im festen Zustand hingegen ist die Fluoreszenz mit Maxima bei 400 nm und 417 nm um 20 nm langwellig verschoben. Dieses Verhalten wurde schon bei anderen Oligophenylsystemen beobachtet und auf den Einfluss der veränderten Polarität der Umgebung zurückgeführt [19, 99].

Die Fluoreszenz von Spiro-SPO wird somit hauptsächlich durch den Einfluss der Sexiphenylkette dominiert, was sich aus der Form des Spektrums, der gleichen Lage der Emissionsmaxima und der hohen Quantenausbeute erkennen lässt. In Abb. 74 sind zum Vergleich die Fluoreszenzspektren gleichkonzentrierter Dichlormethan-Lösungen von Spirosexiphenyl (**2**), Spiro-PBD (**6**) und einer 1:1-Mischung beider Lösungen gezeigt. Tatsächlich verhält sich Spiro-SPO (**29**) hinsichtlich seiner spektroskopischen Eigenschaften wie eine 1:1-Mischung der beiden Verbindungen **2** und **6**.

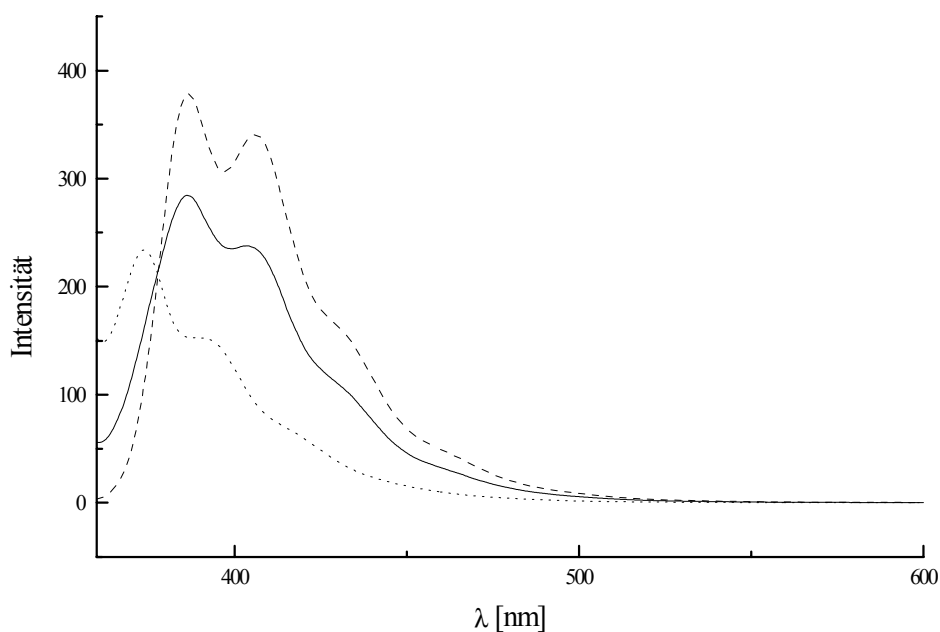


Abb. 74. Fluoreszenzspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ) gleichkonzentrierter Lösungen von Spirosexiphenyl (**2**) (-----), Spiro-PBD (**6**) (.....) und einer 1:1-Mischung der Lösungen (—).

#### 5.2.2.2 Ergebnisse am Spiro-DPSP (**28**)

Ein deutlich anderes Bild zeigt sich bei der Arylamin-funktionalisierten Verbindung Spiro-DPSP (**28**). Auch hier wurden die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln und im festen Zustand untersucht. Die Absorptionsspektren von Spiro-DPSP (**28**) in Hexan, Dichlormethan und Acetonitril sind in Abb. 75 gezeigt. Ebenso wie im Falle von Spiro-SPO (**29**) war auch bei dieser Verbindung eine genaue Konzentrationsvorgabe nur in Dichlormethan möglich, in Hexan und Acetonitril wurden aufgrund der geringen Löslichkeit gesättigte Lösungen als Stammlösungen verwendet.

In Dichlormethan kann eine strukturierte Bande mit einem Maximum bei 342 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  registriert werden. Diese Bande besitzt eine Feinstruktur mit zwei Schultern bei 318 nm und 377 nm. Im unpolaren Lösungsmittel Hexan ist das Absorptionsmaximum auf 338 nm verschoben, die Feinstruktur ist hier stärker ausgeprägt. In dem polaren Lösungsmittel Acetonitril ist gegenüber dem in Dichlormethan aufgenommenen Spektrum kaum noch eine Feinstruktur zu erkennen. Die Absorptionsbande hat hier ihr Maximum bei 342 nm. Im festen Zustand schließlich kann eine weitere Verschiebung des Absorptionsmaximums auf einen Wert von 347 nm registriert werden.

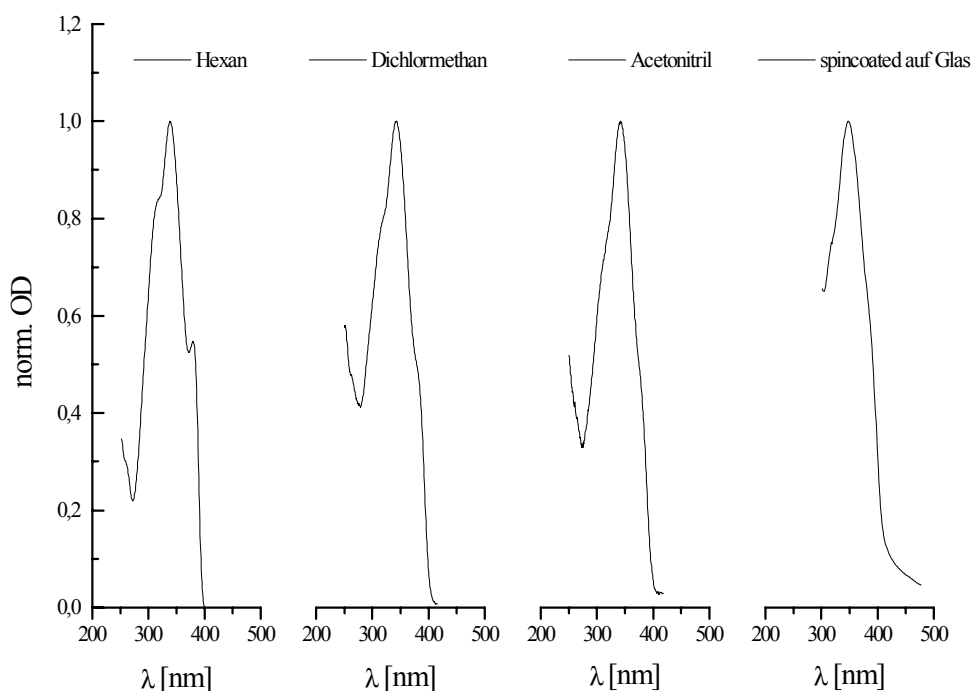


Abb. 75. Absorptionsspektren von Spiro-DPSP (**28**) in Hexan, Dichlormethan, Acetonitril und als Film auf Glas.

Die Absorptionsspektren werden also nur schwach durch die Polarität der Lösungsmittel beeinflusst und sind durch das additive Zusammenwirken der getrennten Teilchromophore gekennzeichnet. So zeigt eine 1:1-Mischung der Verbindungen Spirosexiphenyl (**2**) und Spiro-TAD (**5**, R = Phenyl) in Dichlormethan ein zu Spiro-DPSP (**28**) völlig analoges Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 345 nm und zwei Schultern bei 323 nm und 376 nm. Die Abwesenheit einer langwelligeren CT-Bande sowie die Ähnlichkeit der Spektren in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, dass im Grundzustand keine gegenseitige Beeinflussung der beiden Hälften des Moleküls stattfindet. Dies ist jedoch, wie im folgenden ausgeführt wird, bei den Fluoreszenzspektren nicht mehr der Fall.

Abb. 76 zeigt die in gleichkonzentrierten Lösungen von Spiro-DPSP (**28**) in Hexan, Dichlormethan und Acetonitril aufgenommenen Fluoreszenzspektren, sowie das Spektrum des festen, durch Spincoating auf Glas erhaltenen Filmes. In Hexan kann eine Fluoreszenzbande mit zwei Maxima bei 394 nm und 419 nm, sowie einer Quantenausbeute von 7 % registriert werden. In dem stärker polaren Lösungsmittel Dichlormethan findet eine deutliche Reduzierung der Fluoreszenzintensität statt, es wird nur noch eine breite, strukturlose Bande mit einem Maximum bei 520 nm und einer Quantenausbeute von 2 % erhalten. In Acetonitril schließlich ist

die Fluoreszenz vollständig gequencht. Die Fluoreszenzbande im festen Zustand liegt zwischen den Verhältnissen in Hexan und Dichlormethan und zeigt ihr Maximum bei 466 nm.

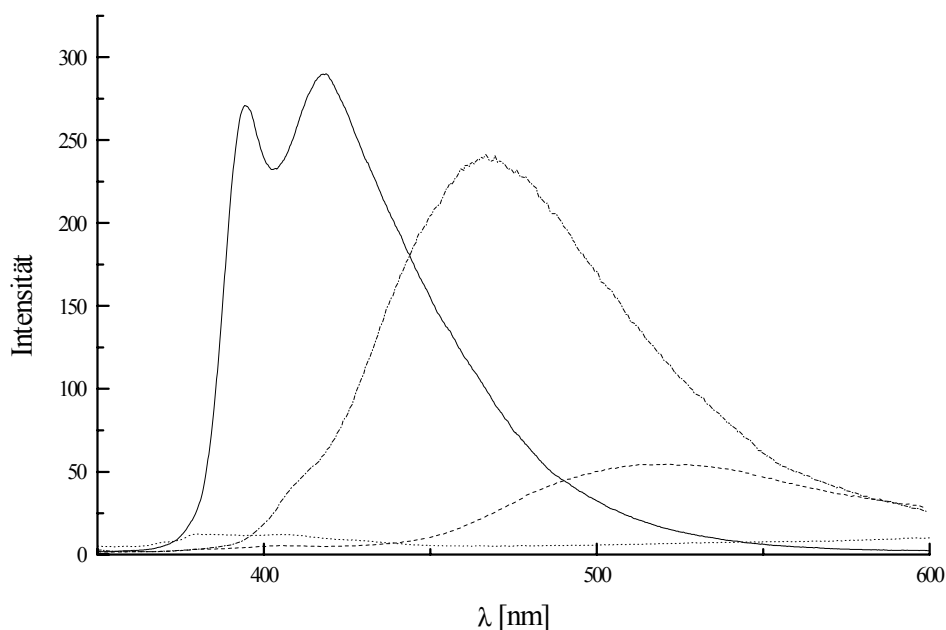


Abb. 76. Fluoreszenzspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 340$  nm) gleichkonzentrierter Lösungen von Spiro-DPSP (**28**) in Hexan (—), Dichlormethan (-----), Acetonitril (.....) und als Film auf Glas (- · - · - ·).

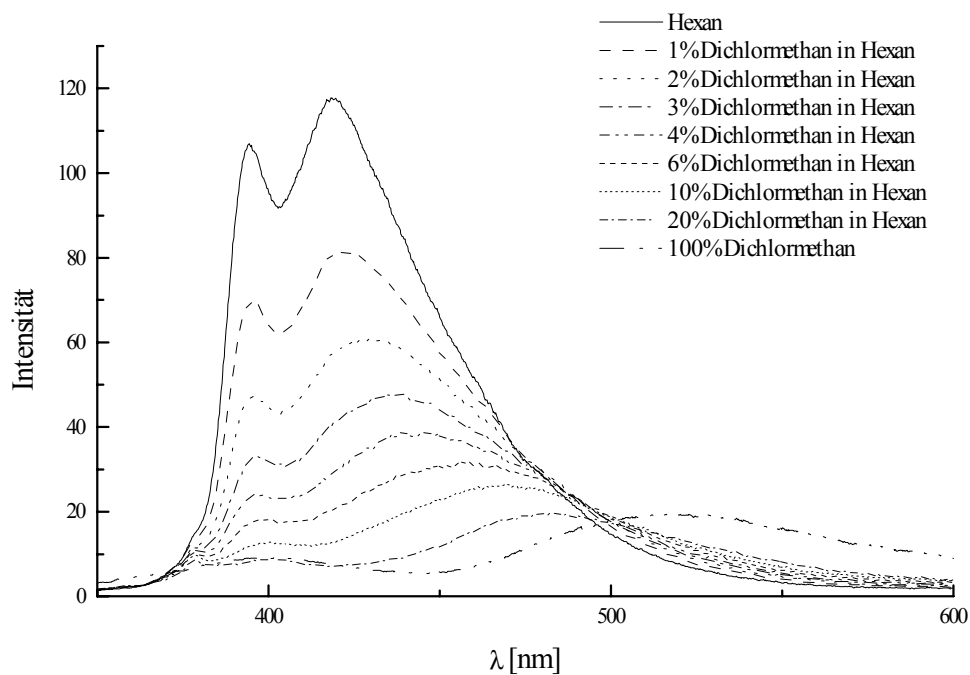


Abb. 77. Veränderung der Fluoreszenz von Spiro-DPSP (**28**) mit zunehmender Lösungsmittelpolarität.

Die starke Beeinflussung der Lumineszenzeigenschaften von Spiro-DPSP (**28**) durch die Polarität des Lösungsmittels wird noch deutlicher, wenn die Lösungsmittelpolarität in kleinen Schritten verändert wird. Abb. 77 zeigt Fluoreszenzspektren, die durch Mischung gleichkonzentrierter Lösungen von **28** in Hexan und Dichlormethan erhalten wurden.

Bereits bei einem Zusatz von nur 1 % Dichlormethan in Hexan kann eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität registriert werden, die sich bei weiterer Steigerung der Lösungsmittelpolarität weiter fortsetzt. Das erste Maximum der Fluoreszenzbande verschwindet allmählich; das zweite Maximum unterliegt einer zunehmenden bathofluoren Verschiebung.

Um zu klären, ob dieser Effekt intermolekularer oder intramolekularer Natur ist, wurden Fluoreszenzspektren gleichkonzentrierter Lösungen von Spirosexiphenyl (**2**) und Spiro-TAD (**5**) in Dichlormethan, sowie eine 1:1 Mischung beider Lösungen hinsichtlich ihres Fluoreszenzverhaltens vermessen. Wie in Abb. 78 dargestellt, entspricht das gemessene Fluoreszenzspektrum der 1:1-Mischung dem durch rechnerische Addition der getrennt gemessenen Spektren erhaltenen Additionsspektrum. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem beobachteten Lösungsmiteleinfluss auf die Lumineszenzeigenschaften im Spiro-DPSP (**28**) tatsächlich um einen intramolekularen Effekt handelt.

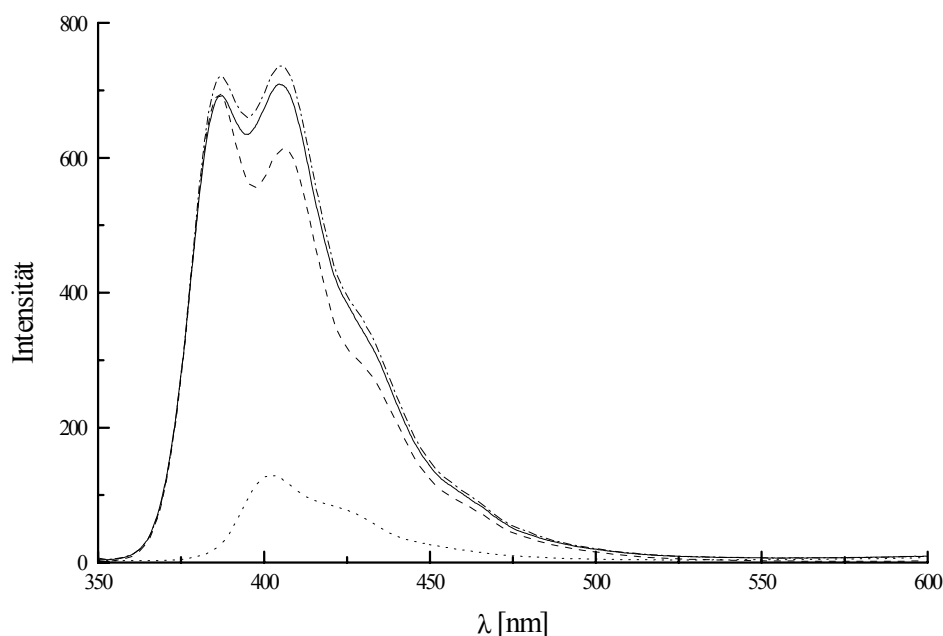


Abb. 78. Fluoreszenzspektren gleichkonzentrierter Lösungen von Spirosexiphenyl (**2**) (-----), Spiro-TAD (**5**, R = Phenyl) (.....) und einer 1:1 Mischung der Lösungen (—), sowie das rechnerisch ermittelte Additionsspektrum (- · - · -).

Durch Vergleich der bei 405 nm in Hexan und 520 nm in Dichlormethan registrierten Anregungsspektren von **28** konnte weiterhin festgestellt werden, dass sowohl die in Hexan als auch die in Dichlormethan gefundenen Fluoreszenzbanden von ein und demselben primären angeregten Zustand ausgehen, da die Anregungsspektren in beiden Lösungsmitteln identisch sind und sich mit den UV-VIS-Spektren decken.

Die starke Rotverschiebung des Fluoreszenzspektrums mit zunehmender Lösungsmittelpolarität deutet auf das Auftreten eines ladungstrennten angeregten Zustandes in polaren Lösungsmitteln hin; hiermit konsistent ist auch die starke Abnahme der Fluoreszenzintensität. Demnach findet die Lichtabsorption primär in der Sexiphenylkette des Spiro-DPSP (**28**) statt, was durch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von **2** und **28** sowie den großen Extinktionskoeffizienten von  $8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  im Spiro-DPSP (**28**) nahegelegt wird. Der so gebildete angeregte Zustand kann nun auf verschiedene Weise relaxieren. In unpolaren Lösungsmitteln erfolgt die Fluoreszenz direkt aus dem lokal angeregten Zustand des Sexiphenyl-Teilchromophors, was in der Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren von **28** und **2** in Hexan zum Ausdruck kommt. In polaren Lösungsmitteln hingegen gewinnt ein Konkurrenzprozess an Bedeutung, in dem nach der Bildung des angeregten Zustandes in dem Sexiphenyl-Teilchromophor ein Ladungstransfer aus dem HOMO des TAD-Teilchromophors in das nur halbbesetzte HOMO des angeregten Sexiphenyl-Teilchromophores stattfindet. Die Bildung dieses intermolekularen Charge-Transfer-Zustandes (ICT) wird durch den stabilisierenden Einfluss der polaren Lösungsmittelmoleküle erleichtert.

Intramolekulare Charge-Transfer-Zustände sind heute für eine Vielzahl von Verbindungen bekannt. Die am besten untersuchte Verbindung ist das p-Dimethylaminobenzonitril (**67**).

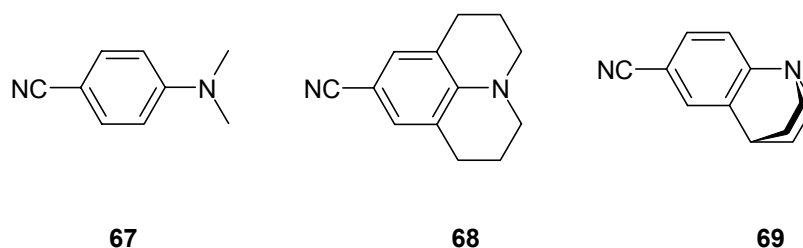


Abb. 79. Strukturformeln von 4-Dimethylaminobenzonitrile (**67**), 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-carbonitril (**68**) und 3,4-Dihydro-2H-1,4-ethanochinolin-6-carbonitril (**69**).

Von Lippert wurde 1962 erstmals über die duale Fluoreszenz von **67** in polaren Lösungsmitteln berichtet [237]. Nach Grabowski und Rotkiewicz kommt diese duale Fluoreszenz durch das Zusammenwirken zweier Prozesse zustande [238, 239]. Während die „normale“

Fluoreszenz von einem „lokal angeregten“ (LE-) Zustand mit nur partiellem Charge-Transfercharakter ausgeht, existiert ein weiterer, stark polarer angeregter Zustand, der sich durch eine Ladungstrennung mit anschließender Verdrillung der Amin-Donor und der Benzonitril-Akzeptorfunktion auszeichnet (TICT-Zustand, siehe Abb. 80).

Der Übergang in diesen Zustand wird in polaren Lösungsmitteln stark bevorzugt, und führt zu einer starken Rotverschiebung der Fluoreszenz sowie einer meßbaren Wechselwirkung mit einem angelegten elektrischen Feld. Das Gleichgewicht zwischen lokal-angeregtem und TICT-Zustand ist ausser von der Lösungsmittelpolarität stark von der Struktur des Farbstoffes abhängig. So zeigt Verbindung **68**, in der Donor und Akzeptor in einer planaren Konformation fixiert sind, auch in stark polaren Lösungsmitteln nur Fluoreszenz aus dem lokal angeregten Zustand.

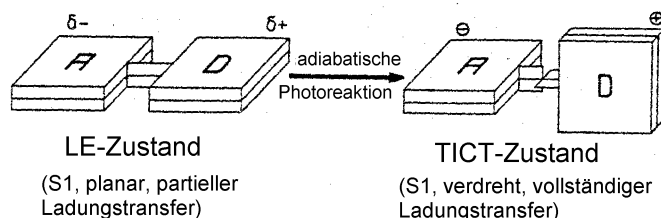


Abb. 80. Modell der Bildung des TICT-Zustandes (nach [240]).

In **69** hingegen ist die senkrechte Anordnung der Donor und Akzeptoreinheit, ähnlich wie in **28**, bereits in der Molekülstruktur vorgegeben und daher die Bildung des planaren LE-Zustandes nicht möglich. Interessanterweise kann bei **69** trotzdem die Emission aus dem TICT-Zustand gefunden werden. Dies zeigt, dass die Besetzung dieses Zustandes nicht zwingend von einer vorherigen planaren Konformation abhängig ist. Notwendig ist jedoch eine, wenn auch nur geringfügige, Wechselwirkung der beteiligten Orbitale der senkrecht aufeinander stehenden Hälften.

Diese Wechselwirkung kann im Falle von **28** möglicherweise auf spirokonjugative Effekte zurückgeführt werden. Die intramolekulare Ladungsübertragung über ein Spiro-Zentrum hinweg wurde auch bereits bei anderen spiroverknüpften Farbstoffen gefunden und auf den Einfluss der Spirokonjugation zurückgeführt [241-244]. Im ladungstrennten Zustand verringert sich der energetische Abstand zwischen den beteiligten Orbitalen, wodurch die langwellige Verschiebung des Emissionsmaximums von Spiro-DPSP (**28**) in polaren Lösungsmitteln erklärt werden kann. Die deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität ist darauf zurückzuführen, dass die Lebensdauer des ladungstrennten, angeregten Zustandes

durch den stabilisierenden Lösungsmiteleinfluss zunimmt und nichtstrahlende Zerfallswege durch die Verlängerung der Lebensdauer an Bedeutung gewinnen.

### 5.2.2.3 Ergebnisse am Spiro-DPO (30) und Spiro-MeO-DPO (31)

Auch in den Verbindungen Spiro-DPO (30) und Spiro-MeO-DPO (31) kann eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität und eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums in polaren Lösungsmitteln beobachtet werden.

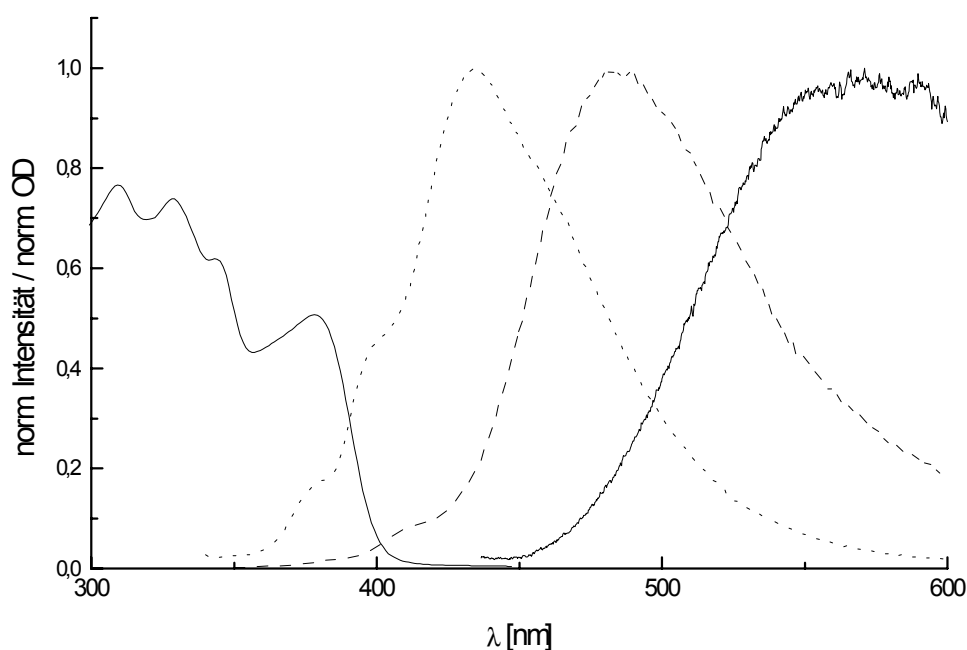


Abb. 81. normierte UV-VIS- und Fluoreszenzspektren von Spiro-DPO (30) in Hexan (.....), Dichlormethan (—) und als Film auf Glas (-----).

Das in Dichlormethan aufgenommene UV-VIS-Spektrum des Spiro-DPO (30) zeigt drei Maxima bei 310 nm ( $\epsilon = 6.2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 329 nm ( $\epsilon = 6.3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 378 nm ( $\epsilon = 4.4 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) sowie eine Schulter bei 344 nm. In dem unpolareren Lösungsmittel Hexan tritt, wie im Falle des Spiro-DPSP (28), wiederum nur eine leicht hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums um 2 nm ein, im festen Zustand als Film auf Glas verschiebt sich das Absorptionsspektrum gegenüber der Messung in Dichlormethan bathochrom um 2 nm. Das in Abb. 81 gezeigte, bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm in Hexan detektierte Fluoreszenzspektrum zeigt eine breite Bande mit einem Maximum bei 434 nm, im festen Film auf Glas verschiebt sich diese Bande unter weiterer Verbreiterung zu einem Maximum bei 484 nm. In Dichlormethan schließlich kann nur noch eine sehr



intensitätsschwache, stark verbreiterte Fluoreszenzbande bei 570 nm registriert werden. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz beträgt in beiden Lösungsmitteln weniger als 1 %.

Auch in **30** zeigt sich der starke Einfluss der Lösungsmittelpolarität schon bei sehr geringen Zusätzen von Dichlormethan, wie sich aus Abb. 82 ersehen lässt. Verglichen mit Spiro-DPSP (**28**) ist im Spiro-DPO (**30**) das Emissionsmaximum in Hexan nur um 15 nm, in Dichlormethan hingegen um 50 nm bathofluor verschoben. Diese Verschiebung untermauert die Annahme eines ladungstrennten Zustandes, da sich die beiden Moleküle bei gleicher Donorstärke (TAD-Einheit) in der Akzeptorstärke unterscheiden (Sexiphenyl-Teilstruktur im Spiro-DPSP (**28**) und PBD-Einheit im Spiro-DPO (**30**)).

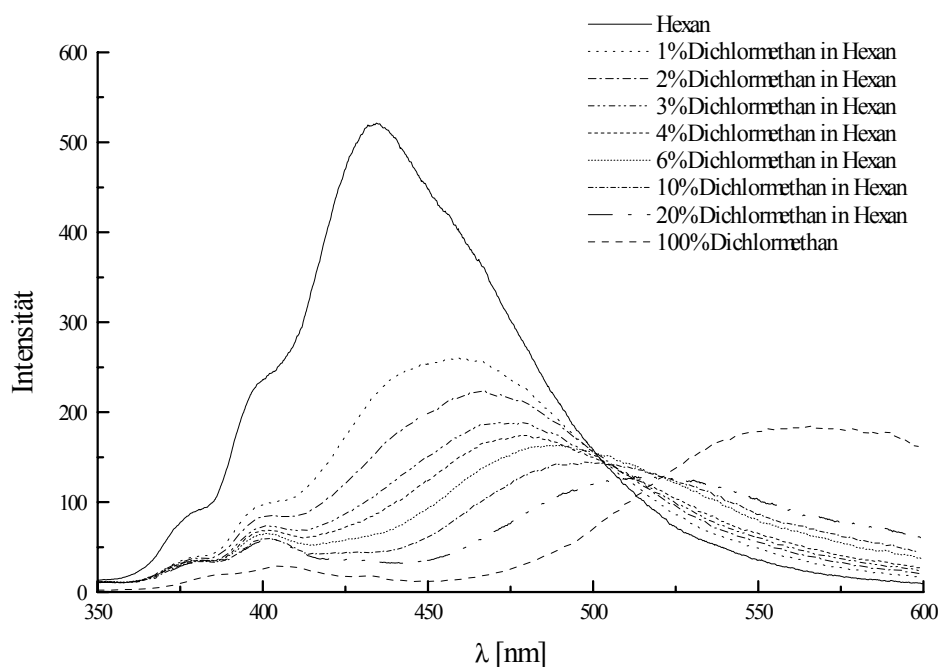


Abb. 82. Veränderung der Fluoreszenz von Spiro-DPO (**30**) mit zunehmender Lösungsmittelpolarität.

Wenn der ladungstrennte Zustand, wie angenommen, durch die Ladungsübertragung aus dem HOMO der TAD-Molekülhälfte in das nach optischer Anregung nur einfach besetzte HOMO der Sexiphenyl, bzw. PBD-Einheit gebildet wird, sollte eine energetische Absenkung der LUMO-Orbitalenergien der Akzeptoreinheit zu einer Verringerung der Energiedifferenz der beiden Orbitale des angeregten, ladungstrennten Zustandes, und damit einer bathofluoren Verschiebung des Emissionsspektrums führen. Durch cyclovoltammetrische Messungen konnte gezeigt werden, dass das erste Reduktionspotential von Spirosexiphenyl (**2**) einen Wert von  $E_{1/2} = -2.640$  V (gemessen in THF gegen Ferrocen) besitzt [245], während dieser Wert für Spiro-PBD bei  $E_{1/2} = -2.465$  V liegt [21]. Dies zeigt, dass die Energie des

LUMO im Spiro-PBD (**6**) tatsächlich unterhalb der Energie des LUMO's im Spirosexiphenyl angesiedelt ist.

Das Absorptionsspektrum des vierfach methoxy-substituierten Spiro-MeO-DPO (**31**) in Dichlormethan zeigt mit drei Maxima bei 310 nm ( $\epsilon = 5.6 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 330 nm ( $\epsilon = 5.7 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 383 nm ( $\epsilon = 3.9 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) sowie einer Schulter bei 345 nm sehr große Verwandtschaft mit dem Absorptionsspektrum von Spiro-DPO (**30**). In Hexan tritt wie im Falle von **30** eine leicht hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums um 3 nm ein, im Film auf Glas verschiebt sich das Absorptionsspektrum gegenüber der Messung in Dichlormethan bathochrom um 3 nm.

Das in Hexan bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm registrierte Emissionsspektrum besitzt sein Maximum bei 474 nm mit zwei intensitätsschwachen, vorgelagerten Banden bei 389 nm und 413 nm. Die Lumineszenz in Dichlormethan ist auf eine sehr intensitätsschwache, breite Bande bei 572 nm beschränkt. Das Maximum der Emission im festen Zustand kann bei 521 nm registriert werden. Das Absorptionsspektrum des Spiro-MeO-DPO (**31**), wie auch das Emissionsspektrum wird in Dichlormethan durch die Methoxy-Gruppen nicht wesentlich beeinflusst. In Hexan hingegen tritt, verglichen mit **30**, eine bathofluore Verschiebung des Emissionsmaximums um 40 nm ein. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der stärker elektronenschiebende Einfluss der Methoxy-Gruppen hier bereits zu einer deutlichen Beteiligung des ladungstrennten Zustandes führt. Hiermit konsistent ist die Beobachtung, dass bei **31** die Quantenausbeute der Fluoreszenz sowohl in Hexan als auch in Dichlormethan kleiner als 1% ist.

#### 5.2.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine weitgehende elektronische Unabhängigkeit der beiden unterschiedlich substituierten Teilhälften der Spirobifluoren-Grundstruktur nur im Falle des Spiro-SPO (**29**) gegeben ist. Die starke elektronische Unsymmetrie der beiden Teilhälften in den Verbindungen Spiro-DPSP (**28**), Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) führt in Kombination mit der geeigneten Lage der Grenzorbitale zu einer elektronischen Kopplung der beiden Hälften im angeregten Zustand, welche eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Emissionscharakteristiken dieser Verbindungen zur Folge hat, wobei alle Befunde in polaren Lösungsmitteln auf das Auftreten eines ladungstrennten angeregten Zustandes hindeuten. Die spektroskopischen Eigenschaften sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Spektroskopische Daten der 2,7-A-2',7'-B substituierten Spiroverbindungen

Verbindung	Messung in/als	$\lambda_{\max}$ (Absorption) [nm]*	$\lambda_{\max}$ (Emission) [nm]
Spiro-SPO (31)	Hexan	317, 330 (max), 343	380 (max), 399, 420 (sh)
	Dichlormethan	320 (sh), 331 ( $12 \cdot 10^4$ ), 345 (sh)	386 (max), 405, 427 (sh)
	Film auf Glas	337	400 (max), 417
Spiro-DPSP (30)	Hexan	317 (sh), 338 (max), 379	394, 419
	Dichlormethan	318 (sh), 342 ( $8 \cdot 10^4$ ), 380 (sh)	521 (br)
	Acetonitril	317 (sh), 343	-
	Film auf Glas	347	466
Spiro-DPO (32)	Hexan	308, 327 (max), 342, 380	401 (sh), 434 (max)
	Dichlormethan	310 ( $6.2 \cdot 10^4$ ), 329 ( $6.3 \cdot 10^4$ ), 344 ( $5.4 \cdot 10^4$ ), 378 ( $4.4 \cdot 10^4$ )	570 (br)
	Film auf Glas	312, 332 (max), 347 (sh), 381	409 (sh), 484 (max)
Spiro-MeO- DPO (33)	Hexan	307, 327 (max), 343, 386	389, 413, 474 (max)
	Dichlormethan	310 ( $5.6 \cdot 10^4$ ), 330 ( $5.7 \cdot 10^4$ ), 345 ( $5.1 \cdot 10^4$ ), 383 ( $3.9 \cdot 10^4$ )	572 (br)
	Film auf Glas	333 (max), 350, 380	423, 521 (max, br)

\* max = Maximum, sh = Schulter, br = breit.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ausweitung des Spiro-Konzeptes durch die Synthese von 2,2'-A-7,7'-B-substituierten und 2,7-A-2',7'-B-substituierten Derivaten des Spirobifluorens.

### 6.1 2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen

Als neue Schlüsselverbindung zur Synthese von in 2,2'-Position akzeptor- und 7,7'-Position donor-substituierten Derivaten des Spirobifluorens wurde in der vorliegenden Arbeit die 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**) erstmalig synthetisiert. Diese Verbindung gestattet im Rahmen eines Baukastenprinzips durch einfache Variation der Endgruppen die Synthese einer Vielzahl donor-akzeptor-substituierter, spiroverknüpfter Fluoreszenzfarbstoffe die zur Emission im langwelligen Spektralbereich befähigt sind. Als Modellverbindungen wurden die spiroverknüpften Oxadiazolaminfarbstoffe Spiro-AMO-tBu (**45**), Spiro-AMPO-tBu (**46**), Spiro-AMO-CN (**47**) und Spiro-AMPO-CN (**48**) erstmalig synthetisiert und der Einfluss sowohl der Länge des konjugierten Systems als auch die Variation der Donor- und Akzeptorstärke auf die morphologischen und optischen Eigenschaften der Verbindungen untersucht.

Alle neu synthetisierten, spiroverknüpften Oxadiazolaminfarbstoffe zeichnen sich durch hohe Glasübergangstemperaturen  $T_g$ , deren Werte zwischen 165 °C für Spiro-AMO-tBu (**45**) und 212 °C für Spiro-AMPO-CN (**48**) liegen, aus. Diese Werte sind höher als die bisher in der Literatur für ähnliche, linear gebaute Oxadiazolaminfarbstoffe berichteten Werte [213, 214] und können als Indiz für die hohe morphologische Stabilität des amorphen Zustandes der neuen Verbindungen betrachtet werden.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Art der Endgruppe des Oxadiazolsystems einen großen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit und damit auf die Stabilität des amorphen Zustandes der neu synthetisierten Verbindungen bei höheren Temperaturen hat. Obwohl die cyanosubstituierten spiroverknüpften Oxadiazolamine höhere  $T_g$ -Werte als die *tert*-butyl-substituierten Analoga aufweisen, konnte im ersteren Fall bei Überschreitung der Glasübergangstemperatur Rekristallisation innerhalb der Zeitskala des DSC-Experimentes beobachtet werden. Dieses Verhalten ist in der unterschiedlichen räumlichen Ausrichtung und Anzahl von Freiheitsgraden der beiden verschiedenen Substituenten begründet.

Bezüglich der optischen Eigenschaften zeigen alle in dieser Arbeit synthetisierten, spiroverknüpften Oxadiazolamine intensive blaugüne bis gelbe Fluoreszenz sowohl in verdünnter Lösung als auch im festen Zustand als Film auf Glas. In der Lumineszenz der amorphen Schichten treten dabei keine auf Aggregationsphänomene zurückzuführenden Banden auf. Durch die Veränderung der Länge des konjugierten Systems und den elektronischen Charakter der Endgruppen kann das Maximum der Emission in Lösung zwischen 477 nm im Falle von Spiro-AMO-tBu (**45**) und 540 nm im Falle von Spiro-AMO-CN (**47**) variiert werden. Die unstrukturierte Form der Emissionsbanden weist in allen Fällen auf einen starken strukturellen Unterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand hin, was sich als deutliche Charge-Transfer-Beteiligung bei der optischen Anregung interpretieren lässt, und auch im Falle der linearen, nicht spiroverknüpften Oxadiazolamine [213] und ähnlichen Donor-Akzeptor-Fluoreszenzfarbstoffen [133] beobachtet werden konnte. Diese Argumentation wird untermauert durch die großen Stokes-Verschiebungen von bis zu 157 nm im Spiro-AMPO-CN (**48**) sowie die Blauverschiebung der im Film gemessenen Spektren, die auf die unterschiedlich starke Stabilisierung des angeregten Zustandes in Lösung und im festen Zustand zurückgeführt werden kann.

Die im festen Zustand unverändert guten Fluoreszenzeigenschaften machen diese Verbindungen daher zusammen mit der durch die hohen Glasübergangstemperaturen belegten Stabilität des amorphen Zustandes zu aussichtsreichen Kandidaten für den Einsatz als Emittermaterialien in organischen Elektrolumineszenzbauteilen.

## 6.2 2,7-A-2',7'-B-substituierte Spiroverbindungen

Die Synthese 2,7-A-2',7'-B-substituierter Spiroverbindungen diene vor allem der Klärung der Frage, ob sich mit solchen Verbindungen die positiven Eigenschaftsprofile bisher bekannter, spiroverknüpfter Emitter und Ladungstransportverbindungen in einer Struktur zusammenfassen lassen, um auf diese Weise die Zahl der für den Aufbau einer organischen LED benötigten Schichten zu minimieren.

Hierzu wurde ein Synthesekonzept entwickelt, welches ausgehend von den in dieser Arbeit erstmalig synthetisierten Verbindungen 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**) und 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (**40**) die Verknüpfung von emittierenden und ladungstransportierenden Teilstrukturen in einem Molekül gestattet.

Die basierend auf diesem Konzept synthetisierten Modellverbindungen sollten dabei im Falle des Spiro-SPO (**29**) Verknüpfungen einer emittierenden mit einer elektronentransportierenden Teilstruktur, im Falle des Spiro-DPSP (**28**) Verknüpfungen einer emittierenden mit einer Lochtransportierenden und im Falle der Verbindungen Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) Verknüpfungen einer Loch- mit einer elektronentransportierenden Teilstruktur darstellen.

Die mittels DSC durchgeführten morphologischen Untersuchungen zeigen in allen Fällen, dass die Glasübergangstemperaturen der gemischten Verbindungen zwischen denen der jeweiligen symmetrisch spiroverknüpften Vergleichsverbindungen liegen. Weiterhin konnte der Zusammenhang zwischen der Zahl der Rotationsfreiheitsgrade und der Höhe der Glasübergangstemperatur [42, 43] qualitativ bestätigt werden.

Die spektroskopischen Charakteristiken der Verbindungen wurden durch UV-VIS- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln sowie im festen amorphen Zustand auf Glas ermittelt. Eine weitgehende elektronische Unabhängigkeit der beiden molekularen Hälften konnte nur im Falle der Verbindung Spiro-SPO (**29**) festgestellt werden wo die Absorptions- und Lumineszenzcharakteristiken als additive Überlagerung der Teilstrukturen beschreibbar sind.

Im Falle der Verbindungen Spiro-DPSP (**28**), Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) konnte eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der molekularen Umgebung, speziell der Polarität des verwendeten Lösungsmittels gefunden werden. Während die Absorptionsspektren nur schwach durch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst werden, tritt in polaren Lösungsmitteln, wie auch im festen Zustand, eine starke bathochrome Verschiebung des Emissionsspektrums verbunden mit einer deutlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität ein.

Dieser Befund deutet auf das Auftreten eines ladungstrennten angeregten Zustandes hin, welcher unter möglicher Beteiligung spirokonjugativer Effekte durch intramolekularen Ladungstransfer über das Spirozentrum hinweg entsteht.

## 7 AUSBLICK

Die in dieser Arbeit entwickelten Synthesekonzepte eröffnen den Zugang zu einer Reihe interessanter Verbindungen für materialwissenschaftliche Untersuchungen.

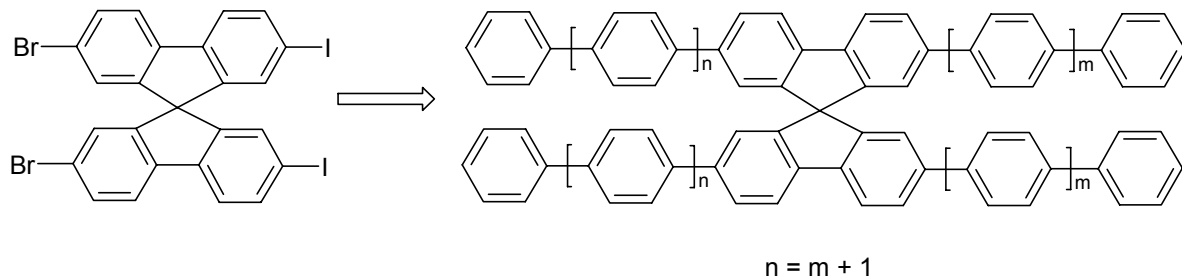
Die bisher in der organischen Elektrolumineszenz als Emitter- und Ladungstransportmaterialien verwendeten Spiro-Oligophenyle (**1** – **4**) und Spiro-Arylamine (**5**) weisen in 2,2'- und 7,7'-Position identische Substituenten auf. Diese Verbindungen besitzen damit wie die Stammverbindung 9,9'-Spirobifluoren die Symmetrie  $D_{2d}$  und sind daher optisch inaktiv. 2,2'-A-7,7'-B-substituierte Spiroverbindungen hingegen besitzen keine Drehspiegelachse, und treten daher in zwei enantiomeren Formen auf.

Untersuchungen an der 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**64**) zeigen, dass eine Trennung der Enantiomere durch chromatographische Auftrennung der durch Umsetzung mit (+)-Dehydroabietylamin erhaltenen diastereomeren Salze durchgeführt werden kann [138]. Es bietet sich daher an, dieses Verfahren für die Auftrennung der in dieser Arbeit synthetisierten 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**) zu adaptieren, was einen Syntheseweg zu optisch aktiven, donor-akzeptor-substituierten, spiroverknüpften Fluoreszenzfarbstoffen eröffnen würde. Hier erscheinen Untersuchungen interessant, inwiefern sich die optische Aktivität auf das Fluoreszenzverhalten der Verbindungen auswirkt, wobei an die Möglichkeit der direkten Emission zirkular polarisierten Lichtes zu denken wäre.

Des Weiteren zeigen quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen an der Modellverbindung 2,2'-Diamino-7,7'-dinitro-9,9'-spirobifluoren [246, 247], dass für 2,2'-donor-7,7'-akzeptor-substituierte Spiroverbindungen ein Potential für Anwendungen in der nichtlinearen Optik existiert. Hierbei wurde gefunden, dass die zweiten molekularen Hyperpolarisierbarkeiten der spiroverknüpften Verbindung einen um den Faktor 10 höheren Wert aufweisen, als die des nicht-spiroverknüpften Monomers. Diese Resultate lassen weitere Untersuchungen in dieser Richtung lohnend erscheinen.

In der Reihe der spiroverknüpften Oligophenyle sind, bedingt durch die Beschränkung des Syntheseweges, bisher nur Verbindungen mit ganzzahliger Anzahl von Phenylringen ( $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) untersucht worden. Hier eröffnet die Verbindung 2,2'-Dibrom-7,7'-diiod-9,9'-spirobifluoren, deren Synthese auch während der experimentellen Phase dieser Arbeit untersucht wurde, den Weg zu Spirooligophenolen mit ungerader Anzahl an Phenylringen und

ermöglicht so die weitere Entwicklung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in dieser Substanzklasse.



In der Reihe der 2,7-A-2',7'-B-substituierten Spiroverbindungen ist eine weitere eingehende Untersuchung des ladungstrennten Zustandes wünschenswert, der bei den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen Spiro-DPSP (**28**), Spiro-DPO (**30**) und Spiro-MeO-DPO (**31**) beobachtet werden konnte. Hier sollten insbesondere zeitaufgelöste spektroskopische Messungen eine genauere Charakterisierung der Natur dieses Zustandes ermöglichen. Hinsichtlich einer Anwendung dieser Verbindungen erscheint vor allem der Bereich der Solarenergiekonversion, speziell die Synthese von spiroverknüpften Funktionsmaterialien für die organische Solarzelle [248-251], sowie die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren interessant.

Die Messung der elektrochemischen Eigenschaften und der Ladungstransportcharakteristiken der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen werden zur Zeit im Rahmen weiterer Dissertationen durchgeführt.



## 8 EXPERIMENTELLER TEIL

### 8.1 Verwendete Methoden und Geräte

- NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden an einem Bruker DRX 500 (Universität Duisburg) und einem Varian Unity INOVA 500 (Universität Kassel) bei einer Messfrequenz von 500 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 125.7 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard angegeben.

Angabemodus für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: (Messfrequenz, Lösungsmittel):  $\delta$ -Werte (Anzahl der Protonen, Multiplizität, Kopplungskonstanten, Zuordnung).

Bei den Angaben zur Multiplizität wurden folgende Abkürzungen verwendet: s Singulett, d Dublett, dd Dublett vom Dublett, ddd Dublett vom Dublett vom Dublett, dt Dublett vom Triplett, t Triplett, tt Triplett vom Triplett, pt Pseudo-Triplett, m Multiplett.

Angabemodus für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: (Messfrequenz, Lösungsmittel):  $\delta$ -Werte, (Art des Kohlenstoffatoms (q quartäres C Atom, CH, CH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>), Zuordnung)

- Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Biorad FTS 40A mit der Biorad Win-IR-Software im ATR-Modus gemessen. Die Angabe der Absorptionsbanden erfolgt in Wellenzahlen, 1/cm.

- Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden an einem Vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH von der Abteilung für Organische Chemie, Fachbereich 19 der Universität Kassel durchgeführt.

- UV-VIS Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-VIS Spektren in verdünnter Lösung und im festen Zustand als Film auf Glas erfolgte an einem Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR Spektrophotometer. Die Messwerte wurden mit dem PECSS Software Package Version 4.1 erfasst. Die für die spektroskopischen Untersuchungen verwendeten Filme wurden durch Aufschleudern (Spincoating) aus Lösungen in Dichlormethan der Konzentration 10 mg/ml auf gereinigte Glasträger hergestellt.

- Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an einem Hitachi F-4500 Fluorescence Spectrophotometer gemessen. Die Online-Messwerterfassung erfolgte mit Hitachi Software.

Die Bestimmung von Quantenausbeuten in Lösung erfolgte nach der Beziehung [252]

$$\Phi_F = \frac{S}{A} k \quad \wedge \quad k = \frac{\Phi_{\text{Ref}} A_{\text{Ref}}}{S_{\text{Ref}}}$$

mit

$\Phi$  Quantenausbeuten der Probe- und Referenzsubstanz

A Extinktion der Probe- und Referenzsubstanz bei der Anregungswellenlänge

S Fläche unter der Fluoreszenzbande

Als Referenzverbindung wurde Spirosexiphenyl (**2**) verwendet, für welches eine Quantenausbeute von 95 % angegeben ist [21].

- Differenzkalorimetrie

Die thermischen Untersuchungen wurden an einem Perkin-Elmer DSC 7 Thermal Analysis System bei einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte an den Kurven der zweiten Aufheizung nach schneller Abkühlung aus der Schmelze. Zur Angabe der Glasktemperaturen wurde der Wendepunkt der Stufe und für die Angabe der Schmelz- und Rekristallisationstemperaturen der Peakonset gewählt.

## 8.2 Synthesen

### 8.2.1 9-(Biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol (23)

In einen 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss, Tropftrichter und Magnetrührer werden 1.7 g (70.0 mmol) Magnesium, das über Nacht mit wenigen Kristallen Jod unter Vakuum angeätzt wurde, in 20 ml trockenem THF vorgelegt. 16.0 g (69.0 mmol) 2-Brombiphenyl werden über den Tropftrichter unverdünnt so zugegeben, dass die Mischung von selbst siedet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion 2 h zum Rückfluss erhitzt und danach mit 180 ml THF verdünnt, um die ausgefallene Grignard-Verbindung wieder in Lösung zu bringen. Die klare, heiße Grignard-Lösung wird von nicht umgesetztem Magnesium in einen getrockneten 1l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer abdekantiert. Zu der abgekühlten Lösung wird innerhalb von 30 min eine Lösung von 12.3 g (68.0 mmol) Fluoren-9-on (**21**) in 100 ml THF zugetropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht erkalten gelassen. Aus der gelben Lösung fällt ein weißer Feststoff aus, der am Büchnertrichter abgenutscht und mit THF (60 ml, 2 Portionen) gewaschen wird. Der Feststoff wird in 200 ml einer eisgekühlten Ammoniumchloridlösung eingetragen. Die wässrige Phase wird anschließend einmal mit 100 ml, dann 4 mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphasen werden vereinigt, mit 100 ml dest. Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der zurückbleibende weiße Kristallbrei wird mit 100 ml Hexan versetzt, der Feststoff abgenutscht und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 15.5 g (46.4 mmol, 68 % d.Th.) weisses Pulver.

$C_{25}H_{18}O$  (334.42)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.45 (d, 1H,  $J$  = 7.99), 7.53 (dt, 1H,  $J$  = 7.63, 1.27), 7.30 (dt, 1H,  $J$  = 7.08, 1.27), 7.20 – 7.10 (m, 8H), 6.90 (dd, 1H,  $J$  = 7.45, 1.45), 6.80 (tt, 1H,  $J$  = 7.45, 1.27), 6.60 (tt, 2H,  $J$  = 7.90, 1.27), 6.0 (d, 2H,  $J$  = 8.36).

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 151.30, 141.73, 141.08, 140.93, 140.37, 132.02, 129.59, 129.40, 128.63, 127.87, 127.61, 126.98, 126.83, 125.82, 125.07, 120.81, 83.19.

### 8.2.2 9,9'-Spirobifluoren (24)

In einem 100 ml Rundkolben werden 12,0 g (36 mmol) 9-(Biphenyl-2-yl)-fluoren-9-ol (**23**) in 30 ml 98%iger Essigsäure aufgeschlämmt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung wird mit 0.5 ml konz. Salzsäure versetzt. Das Einsetzen der Reaktion ist an einem heftigen Aufschäumen und dem Ausfallen eines weißen Feststoffes zu erkennen. Nach weiteren 10 min unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, wobei weiterer Feststoff ausfällt. Dieser wird am Büchnertrichter abgenutscht und mit dest. Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge wird durch Zugabe von dest. Wasser eine weitere Fraktion ausgefällt. Die vereinigten Feststofffraktionen werden im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

**Ausbeute:** 11.2 g (35.0 mmol, 98 % d.Th.) weisses Pulver.

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub> (316.41)

**Schmelzpunkt:** 198 – 199 °C (Lit.: 198 – 199 °C [134]).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.86 (ddd, 4H, J = 7.62 Hz, J = 1.08 Hz, J = 0.77 Hz, H4, H4', H5, H5'), 7.38 (dt, 4H, J = 7.51 Hz, J = 1.09 Hz, H3, H3', H6, H6'), 7.11 (dt, 4H, J = 7.51 Hz, J = 1.15 Hz, H2, H2', H7, H7'), 6.75 (ddd, 4H, J = 7.59 Hz, J = 1.01 Hz, J = 0.76 Hz, H1, H1', H8, H8').

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.78, 141.77, 127.80, 127.68, 124.03, 119.95, 65.97 (Spiro-C).

### 8.2.3 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (34)

In einen ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss, Tropftrichter und Magnetrührer werden 1.80 g (74.0 mmol) Magnesium in 20 ml trockenem THF vorgelegt. 2-Brombiphenyl (17.2 g, 12.5 ml, 74.0 mmol) wird über den Tropftrichter unverdünnt so zugetropft, dass die Reaktionsmischung von selbst siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch anschließend auf dem Ölbad für insgesamt 4 h zum Rückfluss erhitzt. Hierbei reagiert das Magnesium langsam ab, und es fällt ein weißer Niederschlag des Grignard-Salzes aus. Dieses wird mit 200 ml THF wieder in Lösung gebracht. Die klare, heiße Grignard-Lösung wird von nicht umgesetztem Magnesium in einen ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer abdekantiert und mit einem Eis-Wasserbad auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 30 min wird eine Suspension von 25.0 g (74.0 mmol) 2,7-Dibromfluoren-9-on (**32**) in 400 ml THF zugetropft.

Anschließend wird 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, 2 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht erkalten gelassen.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer fast vollständig abgezogen und der zurückbleibende Kristallbrei mit 300 ml Eiswasser und 5 ml konz. HCl hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion mit jeweils 200 ml Chloroform werden die vereinigten organischen Phasen zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 130 ml Essigsäure in der Hitze gelöst, mit 5 ml konz. HCl versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Hierbei fällt nach einiger Zeit ein weißlich gelber, pulveriger Feststoff aus. Nach 2 stündigem Erhitzen unter Rückfluss wird die noch warme Suspension über eine G3-Fritte abgefrittet und der Feststoff mit heißer Essigsäure gewaschen. Das Produkt wird zweimal in je 200 ml dest. Wasser ausgerührt und im Vakuumexsikkator über Blaugel getrocknet.

**Ausbeute:** 24.6 g (52.0 mmol, 70 % d. Th.) leicht gelbliches Pulver.

$C_{25}H_{14}Br_2$  (474.20)

**Schmelzpunkt:** 336 °C.

**R<sub>f</sub>** (33 % Dichlormethan in Hexan): 0.45.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.85 (dt, 2H, J = 7.63, J = 0.91, H4', H5'), 7.66 (dd, 2H, J = 8.17, J = 0.36, H4, H5), 7.48 (dd, 2H, J = 8.17, J = 1.82, H3, H6), 7.40 (dt, 2H, J = 7.45, J = 1.09, H3', H6'), 7.14 (dt, 2H, J = 7.45, J = 1.09, H2', H7'), 6.83 (dd, 2H, J = 1.81, J = 0.36, H1, H8), 6.72 (dt, 2H, J = 7.45, J = 0.81, H1', H8').

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.55, 147.06, 141.70, 139.64, 131.13, 128.29, 128.09, 127.34, 124.05, 121.89, 121.39, 120.28, 65.61 (Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3057, 3014, 1598, 1571, 1443, 1401, 1250, 1169, 1119, 1061, 1007, 949, 872, 857, 807, 753, 729, 668, 633.

#### 8.2.4 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (35)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Stickstoffanschluss, Innenthermometer, Tropftrichter und Magnetrührer wird unter Argonatmosphäre eine Lösung von 10.0 g (21.0 mmol) 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**34**) und 7.2 g (28.0 mmol) Iod in 160 ml Chloroform suspendiert und mit einem Eisbad auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt. 12.1 g (28 mmol) Bis-(trifluoracetoxy)-iodbenzol werden in 100 ml Chloroform gelöst und zu der gekühlten Reaktionsmischung so zugetropft, dass die Temperatur nicht über 5 °C steigt.

Anschließend wird noch 1 h bei 0 – 5 °C gerührt, danach 3 Tage bei Raumtemperatur. Aus der dunkelrotbraunen Lösung scheidet sich ein weißer Feststoff ab, in dem noch Iod eingeschlossen ist. Der Niederschlag wird an einer G3-Fritte abgenutscht, 2 mal mit je 50 ml Chloroform gewaschen und in 150 ml NMP gelöst. Anschließend wird unter Rühren tropfenweise bis zur vollständigen Entfärbung Natriumsulfitlösung zugegeben und durch Eintragen in 300 ml dest. Wasser ausgefällt. Der Feststoff wird abgenutscht und im Vakuumexsikkator über Blaugel getrocknet.

Die violette Mutterlauge wird mit der Waschlösung der Fraktion 1 vereinigt und zur Trockene einrotiert. Der tiefviolette Rückstand wird in 50 ml NMP gelöst und ebenso wie Fraktion 1 mit Natriumsulfit-Lösung/dest. Wasser behandelt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im Vakuumexsikkator über Blaugel getrocknet. (Fraktion 2)

Da Fraktion 2 nach NMR-spektroskopischer Untersuchung noch Reste des Eduktes enthält, wird sie in 60 ml Chloroform umkristallisiert.

**Ausbeute:** 10.1 g (14.0 mmol, 66 % d. Th.) weisses Pulver.

$C_{25}H_{12}Br_2I_2$  (726.00)

$R_f$  (33 % Dichlormethan in Hexan): 0.45.

$^1H$ -NMR (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.73 (dd, 2H,  $J$  = 8.08,  $J$  = 1.63, H4', H5'), 7.67 (dd, 2H,  $J$  = 8.17,  $J$  = 0.36, H4, H5), 7.56 (dd, 2H,  $J$  = 8.08,  $J$  = 0.41, H3', H6'), 7.53 (dd, 2H,  $J$  = 8.17,  $J$  = 1.81, H3, H6), 7.00 (dd, 2H,  $J$  = 1.63,  $J$  = 0.41, H1', H8'), 6.82 (dd, 2H,  $J$  = 1.81,  $J$  = 0.36, H1, H8).

$^{13}C$ -NMR (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 148.81, 148.68, 140.26, 139.56, 137.60, 133.03, 131.74, 127.34, 122.17, 122.00, 121.68, 93.77 (C-I), 64.94 (Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3049, 1593, 1571, 1447, 1393, 1250, 1173, 1127, 1057, 1003, 949, 872, 834, 807, 760, 729, 668, 637.

### 8.2.5 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (37)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler, Stickstoffanschluß und Magnetrührer werden 3.5 g (4.8 mmol) 2,7-Dibrom-2',7'-diiod-9,9'-spirobifluoren (**35**), 2.17 g (9.6 mmol) 4-Biphenylboronsäuredimethylester (**36**) und 4.5 g (32.6 mmol) Kaliumcarbonat in einer Mischung von 15 ml Toluol, 20 ml dest. Wasser und 30 ml THF auf-

geschlämmt. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 65 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 180 mg (0.16 mmol) Palladiumtetrakis-(triphenylphosphin) zugegeben und der Ansatz unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle (Kieselgel 60, 33 % Dichlormethan in Hexan) bei 65 °C gerührt. Im Laufe der Zeit fällt aus der anfangs vollständig gelösten Reaktionsmischung ein weißer Feststoff aus. Nach 44.5 h ist im Dünnschichtchromatogramm nur noch sehr wenig Edukt und überwiegend 2-fach gekuppeltes Produkt zu erkennen. Die Reaktion wird auf dieser Stufe abgebrochen um die Entstehung höher gekuppelter Produkte zu unterbinden.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff über eine G3-Fritte abgesaugt, in 30 ml Chloroform suspendiert und mit einer Lösung von 100 mg Kaliumcyanid und Natriumhydrogencarbonat in 20 ml dest. Wasser 1 h am Rückfluss erhitzt. Die organische Phase mit dem suspendierten Feststoff wird abgetrennt und die wässrige Phase noch 2 mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Es verbleiben 1.7 g weißes, nach DC sauberes Produkt (Fraktion 1).

Die Mutterlauge der Umsetzung wird ebenso mit 100 mg Kaliumcyanid für 1h am Rückfluss erhitzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch 2 mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das verbleibende Rohprodukt (Fraktion 2) wird mit Wasser gewaschen, abgefrittet und im Exsikkator getrocknet. Durch Umkristallisation aus 60 ml Dichlormethan können 2 weitere, nach DC Kontrolle saubere, Produktfraktionen gewonnen werden.

**Ausbeute:** 2.6 g (3.34 mmol, 70 % d. Th.) weisse Kristalle.

$C_{49}H_{30}Br_2$  (778.59)

**Schmelzpunkt:** 375 °C.

**R<sub>f</sub>** (33 % Dichlormethan in Hexan): 0.21.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.96 (dd, 2H, J = 7.99, J = 0.36, H4', H5'), 7.73 (dd, 2H, J = 7.99, J = 1.63, H3', H6'), 7.71 (dd, 2H, J = 7.99, J = 0.36, H4, H5), 7.53 – 7.60 (m, 12H, Biphenyl-H), 7.52 (dd, 2H, J = 7.99, J = 1.81, H3', H6'), 7.43 (m, 4H, Biphenyl-H), 7.34 (tt, 2H, J = 7.45, biphenyl-para-H), 6.97 (dd, 2H, J = 1.63, J = 0.54, H1', H8'), 6.95 (dd, 2H, J = 1.81, J = 0.36, H1, H8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 150.45, 148.19, 140.79, 140.63, 140.61, 140.27, 139.71, 131.31, 128.80, 127.52, 127.45, 127.42, 127.36, 127.03, 122.60, 122.06, 121.52, 120.72, 65.75 (Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3030, 1598, 1571, 1490, 1463, 1447, 1397, 1247, 1158, 1119, 1057, 1007, 942, 845, 810, 760, 729, 691, 533.

### 8.2.6 2,7-Bis-(*N,N*-diphenylamino)-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-DPSP, 28)

In einem unter Argon ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer werden 2.0 g 2,7-Dibrom-2',7'-bis-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobifluoren (**37**) (2.6 mmol), 977 mg Diphenylamin (5.8 mmol) und 780 mg Natrium-*t*-butylat (8.1 mmol) in 30 ml getrocknetem Toluol suspendiert. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 60 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 23 mg (0.11 mmol) Tri-*t*-butylphosphan und 13 mg Palladium(II)acetat (0.06 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur verfärbt sich die Reaktionsmischung bräunlich-schwarz. Schon nach 15 min ist im DC (Kieselgel 60, 10 % Essigester in Hexan) kein Edukt mehr nachweisbar. Der Ansatz wird 2.5 h bei Siedetemperatur gehalten und dann abgekühlt.

Anschließend wird mit einer Lösung von 410 mg KCN in 40 ml dest. Wasser versetzt und 1.5 h bei 55 °C gerührt. Hierbei tritt eine Farbaufhellung der Lösung ein. Der gebildete Feststoff wird nach Abkühlen über eine G4-Fritte abgesaugt, nochmals mit wenig Toluol ausgewaschen und an der Membranpumpe getrocknet (Fraktion 1). Die flüssige Phase wird im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase nochmals 3 mal mit je 20 ml dest. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird in 300 ml Methanol gefällt. Die Methanolphase ist nach der Fällung braun gefärbt. Da der ausgefallene Feststoff (Fraktion 2) nach DC noch nicht sauber ist, wird er in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und noch mal mit 200 ml Methanol gefällt. Die vereinigten Feststofffraktionen werden zweimal aus Dioxan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.44 g (15.1 mmol, 59 % d. Th.) weisses Pulver.

$C_{73}H_{50}N_2$  (955.23)

**Schmelzpunkt:** 371 °C.

**R<sub>f</sub>** (10 % Essigester in Hexan): 0.16.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.76 (d, 2H, J = 7.81, H4', H5'), 7.55 – 7.67 (m, 16H, Biphenyl-H, H4, H5, H3', H6'), 7.45 (pt, 4H, J = 7.45, Biphenyl-H), 7.36 (t, 2H, J = 7.45, biphenyl-para-H), 7.13 (d, 2H, J = 1.27, H1', H8'), 7.06 (t, 8H, J = 7.99, Aminophenyl-meta-



H), 7.00 (d, 2H, J = 8.36, H3, H6), 6.94 (d, 8H, J = 7.81, Aminophenyl-ortho-H), 6.86 (t, 4H, J = 7.26, Aminophenyl-para-H), 6.62 (d, 2H, J = 1.81, H1, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.01, 149.74, 147.55, 146.92, 140.67, 140.55, 140.37, 140.29, 140.06, 136.59, 128.98, 128.83, 127.43, 127.35, 127.03, 126.84, 124.23, 123.64, 122.44, 122.36, 120.53, 120.28, 120.14, 65.90 (Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3057, 3030, 1590, 1490, 1463, 1432, 1405, 1312, 1274, 1119, 1073, 1030, 1007, 868, 845, 814, 764, 749, 729, 691, 621, 556, 533.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%): C: 91.79	gef. (%): C: 91.52
	H: 5.28	H: 5.23
	N: 2.93	N: 2.86

### 8.2.7 2-Acetyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (39)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gasableitung, KPG-Rührer und Tropftrichter werden 8.0 g (16.9 mmol) 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (**34**) vorgelegt und in 100 ml Schwefelkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe von 4.3 g (32.2 mmol) Aluminiumchlorid wird unter Rühren innerhalb von 0.5 h eine Lösung von 1.3 g (16.9 mmol) Acetylchlorid in 10 ml Schwefelkohlenstoff zugetropft. Hierbei verändert die Reaktionsmischung ihre Farbe von gelblich über tiefgelb bis nach grüngelb. Nach Beendigung des Zutropfens wird für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Der tiefschwarze Rückstand wird mit 300 ml Eiswasser/HCl über Nacht hydrolysiert. Der ausgefallene beige Feststoff wird am Büchnertrichter abgesaugt.

Das Rohprodukt wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert

Das erhaltene Produkt wird in Ethanol (100 ml) aufgekocht, abkühlen gelassen und abgefrittet. Durch Einengen der ethanolischen Mutterlauge kann eine weitere Fraktion des Produktes erhalten werden. Die nach DC gleichen Produktfraktionen werden vereinigt und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5.42 g (10.5 mmol, 62 % d. Th.) weisses Pulver.

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$  (516.24)

**Schmelzpunkt:** 277 °C.

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan): 0.40.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 (dd, 1H, J = 8.09, J = 1.54, H3), 7.91 (m, 2H, H4, H5), 7.69 (d, 2H, J = 8.17, H4', H5'), 7.51 (dd, 2H, J = 8.17, J = 1.82, H3', H6'), 7.44 (td, 1H, J = 7.45, J = 0.72, H6, H7), 7.32 (d, 1H, J = 1.45, H1), 7.22 (td, 1H, J = 7.45, J = 0.90, H6, H7), 6.80 (d, 2H, J = 1.81, H1', H8'), 6.75 (d, 1H, J = 7.63, H8), 2.50 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 197.40 (Carbonyl-C), 149.57, 148.36, 147.57, 146.39, 140.27, 139.76, 136.88, 131.43, 129.45, 128.59, 127.24, 124.27, 123.87, 121.99, 121.64, 121.24, 120.16, 65.48 (Spiro-C), 26.72 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3057, 2972, 1740, 1682, 1667, 1605, 1574, 1455, 1416, 1355, 1281, 1258, 1216, 1170, 1127, 1061, 1007, 949, 872, 826, 803, 760, 733, 695, 675, 664, 613, 513.

### 8.2.8 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (40)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Tropftrichter werden 4.0 g Natriumhydroxyd (100.0 mmol) in 20 ml dest. Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden zunächst 5.0 g (31.3 mmol) Brom und anschließend eine Lösung von 5.16 g (10.0 mmol) 2-Acetyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (**39**) in 65 ml Dioxan zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 0.5 h bei 0°C gerührt (weiße Suspension in gelber Lösung) und anschließend bei Raumtemperatur. Nach 3 h liegt eine völlig weiße Suspension vor.

Die Reaktionsmischung wird mit dest. Wasser versetzt und mit HCl angesäuert. Hierbei fällt ein weißer Feststoff aus, der am Büchnertrichter abgenutscht und mit wenig dest. Wasser gewaschen wird.

Das Rohprodukt wird aus 100 ml Ethanol umkristallisiert. Der Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 4.36 g (8.4 mmol, 84 % d. Th.) weisses Pulver.

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (518.21)

**Schmelzpunkt:** 380 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; DMSO): δ = 13.0 (br, 1H, COOH), 8.16 (d, 1H, J = 8.10, H4), 8.13 (d, 1H, J = 7.67, H5), 8.05 (m, 3H, H4', H5', H3), 7.64 (dd, 2H, J = 8.10, J = 1.70, H3', H6'), 7.49 (t, 1H, J = 7.46, H6/H7), 7.24 (t, 1H, J = 7.56, H6/H7), 7.14 (s, 1H, H1), 6.76 (d, 2H, J = 1.70, H1', H8'), 6.73 (d, 1H, J = 7.46, H8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; DMSO): δ = 166.78 (Carbonyl-C), 149.52, 147.42, 146.89, 145.72,

140.23, 139.57, 131.52, 130.33, 130.08, 129.49, 128.79, 126.14, 123.91, 123.73, 123.12, 121.90, 121.37, 121.07, 64.93 (Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3050, 2830, 1683, 1613, 1451, 1432, 1409, 1297, 1270, 1119, 1061, 1003, 953, 880, 850, 803, 756, 733, 671, 637, 525, 490, 463.

### 8.2.9 5-(4-*tert*-Butylphenyl)-tetrazol (42)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 4.3 g (27.0 mmol) 4-*tert*-Butylbenzotrinitril, 5.8 g (90.0 mmol) Natriumazid und 3.8 g (90.0 mmol) Lithiumchlorid in 100 ml Dimethylformamid zum Rückfluß erhitzt. Nach 2 h werden 6.2 g (45.0 mmol) Triethylammoniumchlorid zugesetzt und 1 h bei Raumtemperatur und anschließend weitere 15 h bei Siedetemperatur gerührt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wird diese in 100 ml Eiswasser eingetragen und mit 2 N Salzsäure angesäuert. Der hierbei ausfallende flitterförmige weiße Niederschlag wird abgesaugt, aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2,7 g (13,4 mmol, 50 % d. Th.) weisse Flocken.

$C_{11}H_{14}N_4$  (202.26)

**Schmelzpunkt:** 198 °C.

**R<sub>f</sub>** (2 % THF in Dichlormethan): 0.04.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; DMSO):  $\delta$  = 7.95 (d, 2H, J = 8.8), 7.60 (d, 2H, J = 8.8), 1.29 (s, 9H, *t*-Bu H)

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; DMSO):  $\delta$  = 155.0, 154.2, 126.8, 126.3, 121.3, 34.8, 30.9.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3076, 2956, 2902, 2867, 2725, 2636, 1620, 1578, 1501, 1463, 1439, 1362, 1270, 1165, 1108, 1088, 1049, 1027, 988, 906, 837, 756, 556.

### 8.2.10 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (43)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetührer und Gasableitungsschlauch mit Trockenrohr werden 2.0 g (3,9 mmol) 2',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2-carbonsäure (**40**) vorgelegt und mit 25 ml Thionylchlorid sowie 3 Tropfen DMF versetzt. Die Suspension wird 3h am Rückfluss erhitzt. Beim Aufheizen entsteht eine klare gelbe Lösung. Anschließend wird der Rückflusskühler gegen eine Destillationsbrücke mit nachgeschalteter,

stickstoffgekühlter Kühlfalle ausgetauscht und das überschüssige Thionylchlorid bei leichtem Erwärmen auf ca. 30 °C im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Dem zurückbleibenden gelblichen Feststoff werden 20 ml trockener Petrolether zugesetzt, 10 min bei 40 °C gerührt und abdestilliert. Noch mal werden 20 ml Petrolether zugefügt, gerührt und wiederum abdestilliert. Zurück bleibt das feste, leicht gelbliche Säurechlorid.

Die Destillationsbrücke wird gegen einen ausgeheizten Rückflusskühler mit Stickstoffblasenzähler ausgewechselt und dem Säurechlorid eine Lösung von 780 mg (3.9 mmol) 5-(4-*tert*-Butylphenyl)-tetrazol (**42**) in 10 ml trockenem Pyridin zugesetzt. Nach Erwärmen auf 120 °C wird 0.5 h bei dieser Temperatur refluxiert. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung braun-schwarz. Beim anschließenden Abkühlen fällt ein beige-brauner Feststoff aus.

Der Feststoff wird an einer G4-Fritte abgesaugt und der Reaktionskolben mit wenig Ethanol nachgespült. Nach zweimaligem Ausrühren des Feststoffes in je 50 ml Ethanol ist dieser nur noch leicht beige gefärbt und liefert im DC (Kieselgel 60, Dichlormethan) nur noch einen fluoreszierenden Flecken. Der Feststoff (2.2 g) wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.20 g (3.3 mmol, 84 % d. Th.) weisses, blau fluoreszierendes Pulver.

$C_{37}H_{26}Br_2N_2O$  (674.44)

$R_f$  (Dichlormethan): 0.11.

**Schmelzpunkt:** 367 °C.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.20 (dd, 1H,  $J$  = 8.00,  $J$  = 1.63, H3), 8.00 (m, 3H, H4, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.92 (d, 1H,  $J$  = 7.63, H5), 7.72 (d, 2H,  $J$  = 8.17, H4', H5'), 7.49 - 7.55 (m, 5H, H3', H6', H1, Oxadiazolphenyl-meta-H), 7.46 (td, 1H,  $J$  = 7.45,  $J$  = 1.09, H6), 7.22 (td, 1H,  $J$  = 7.45,  $J$  = 1.09, H7), 6.85 (d, 2H,  $J$  = 1.45, H1', H8'), 6.77 (d, 1H,  $J$  = 7.63, H8), 1.34 (s, 9H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 164.59 (Oxadiazol-C), 164.27 (Oxadiazol-C), 155.31, 149.51, 148.06, 147.89, 145.05, 140.38, 139.80, 131.51, 129.30, 128.62, 127.40, 127.30, 126.81, 125.98, 124.25, 123.47, 122.64, 122.05, 121.69, 120.99, 120.84, 65.50 (Spiro-C), 35.06 (*t*-Bu-C), 31.10 ( $CH_3$ ).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3045, 2964, 2863, 1617, 1567, 1490, 1451, 1412, 1254, 1115, 1061, 1003, 949, 814, 768, 733, 671, 641, 563.

### 8.2.11 2',7'-Bis-(*N,N*-diphenylamino)-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-DPO, 30)

In einem unter Argon ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetührer werden 1.0 g (1.5 mmol) 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**43**), 560 mg (3.3 mmol) Diphenylamin (**38**) und 442 mg (4.6 mmol) Natrium-*t*-butylat in 30 ml getrocknetem Toluol suspendiert. Zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min unter Argon gerührt. Anschließend werden 13.3 mg (0.07 mmol) Tri-*t*-butylphosphan und 7 mg (0.03 mmol) Palladium(II)acetat zugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur verfärbt sich die Reaktionsmischung bräunlich. Nach 2 h ist im DC (Kieselgel 60, 10 % Essigester in Hexan) kein Oxadiazol und nur noch sehr wenig Diphenylamin nachweisbar. Ein zweites DC nach weiteren 2 h Reaktionszeit zeigt keine weitere Veränderung. Der Ansatz wird auf 55 °C abgekühlt und anschließend mit einer Lösung von 40 mg KCN in 20 ml dest. Wasser versetzt und 1 h bei 55 °C gerührt. Hierbei tritt eine Farbaufhellung ein. Die flüssige Phase wird im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase nochmals mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und in 300 ml Methanol gefällt. Die Methanolphase ist nach der Fällung orange-gelb gefärbt. Der ausgefallene gelbliche Feststoff wird getrocknet und aus 15 ml Dioxan umkristallisiert.

**Ausbeute:** 780 mg (0.91 mmol, 62 % d. Th.) gelbes Pulver.

C<sub>61</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O (851.07)

**Schmelzpunkt:** 234 °C.

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan): 0.10.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.06 (d, 3H, J = 8.30, H3, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.80 (d, 1H, J = 8.30, H4/H5), 7.72 (d, 1H, J = 7.81, H4/H5), 7.68 (s, 1H, H1), 7.62 (d, 2H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-meta-H), 7.54 (d, 2H, J = 8.30, H4', H5'), 7.33 (t, 1H, J = 7.32, H6/7), 7.21 (t, 1H, J = 7.32 H6/7), 7.07 (m, 8H, Aminophenyl-meta-H), 7.00 (dd, 2H, J = 8.30, J = 1.46, H3', H6'), 6.96 – 6.82 (m, 13H, Aminophenyl ortho + para-H, H8), 6.50 (d, 2H, J = 1.95, H1', H8'), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.62 (q, Oxadiazol-C), 164.51 (q, Oxadiazol-C), 155.27 (q), 149.60 (q), 149.54 (q), 149.04 (q), 147.51 (q), 146.93 (q), 145.15 (q), 140.16 (q), 136.57 (q), 128.98 (CH), 128.75 (CH), 127.82 (CH), 126.78 (CH), 126.68 (CH), 126.01 (CH), 124.26 (CH), 123.87 (CH), 123.74 (CH), 122.79 (CH), 122.58 (CH), 122.47 (CH), 121.07

(CH), 120.78 (CH), 120.63 (CH), 120.22 (CH), 119.71 (CH), 65.73 (q, Spiro-C), 35.08 (q, *t*-Bu-C), 31.11 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3037, 2964, 2863, 1590, 1489, 1466, 1431, 1296, 1266, 1119, 1026, 841, 752, 729, 694, 625, 556, 502.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%): C: 86.09	gef. (%): C: 85.97
	H: 5.45	H: 5.40
	N: 6.58	N: 6.51

### 8.2.12 2',7'-Bis-(*N,N*-di-(4-methoxyphenyl)-amino)-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-MeO-DPO, 31)

In einem unter Argon ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer werden 1.0 g (1.5 mmol) 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**43**), 760 mg (3.3 mmol) Dimethoxydiphenylamin (**44**) und 440 mg (4.6 mmol) Natrium-*t*-butylat in 30 ml getrocknetem Toluol suspendiert. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min unter Argon gerührt. Anschließend werden 13 mg (0.07 mmol) Tri-*t*-butylphosphan und 7 mg (0.03 mmol) Palladium(II)acetat zugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur verfärbt sich die Reaktionsmischung grünlich. Nach 4 h ist im DC (Kieselgel 60, Dichlormethan) kein Edukt mehr nachweisbar. Der Ansatz wird auf 55 °C abgekühlt und anschließend mit einer Lösung von 70 mg KCN in 20 ml dest. Wasser versetzt und 1 h bei 60 °C gerührt. Hierbei tritt eine Farbaufhellung ein. Die flüssige Phase wird im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase nochmals mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und zur Trockene einrotiert. Der ausgefallene gelbliche Feststoff wird getrocknet und aus Ethanol/THF umkristallisiert.

**Ausbeute:** 500 mg (0.52 mmol, 35 % d. Th.) gelbes Pulver.

C<sub>65</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (971.18)

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan): 0.10.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.04 (m, 3H, Oxadiazolphenyl-ortho-H, H3), 7.78 (d, 1H, J = 7.8, H4/H5), 7.70 (d, 1H, J = 7.30, H4/H5), 7.65 (s, 1H, H1), 7.53 (m, 4H, H4', H5', Oxadiazolphenyl-meta-H), 7.31 (pt, 1H, H6/H7), 7.19 (pt, 1H, H6/H7), 6.85 (m, 11H, Aminophenyl-meta-H, H3', H6', H8), 6.63 (d, 8H, J = 8.30, Aminophenyl-ortho-H), 6.36 (s, 2H, H1', H8'), 3.69 (s, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.71 (q, Oxadiazol-C), 164.49 (q, Oxadiazol-C), 155.25 (q), 149.99 (q), 149.88 (q), 148.66 (q), 147.55 (q), 145.13 (q), 140.99 (q), 140.08 (q), 134.24 (CH), 128.68 (CH), 127.64 (CH), 126.78 (CH), 126.56 (CH), 125.99 (CH), 125.62 (CH), 123.91 (CH), 122.68 (q), 122.50 (CH), 121.61 (CH), 121.05 (q), 120.75 (CH), 120.59 (CH), 119.68 (CH), 117.04 (CH), 114.36 (CH), 65.90 (q, Spiro-C), 55.36 ( $\text{OCH}_3$ ), 35.06 (q, *t*-Bu-C), 31.10 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3037, 2956, 2832, 1609, 1501, 1462, 1439, 1235, 1034, 822, 733, 583.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%): C: 80.39	gef. (%): C: 80.23
	H: 5.60	H: 5.54
	N: 5.77	N: 5.63

### 8.2.13 2',7'-Bis-(biphenyl-4-yl)-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-SPO, 29)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler, Stickstoffanschluß und Magnetprüher werden 1.0 g (1.5 mmol) 2',7'-Dibrom-2-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**43**), 750 mg (3.3 mmol) 4-Biphenylboronsäure-dimethylester (**36**) und 1.55 g (11.2 mmol) Kaliumcarbonat in einer Mischung von 7 ml Toluol, 15 ml THF und 10 ml dest. Wasser gelöst. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 60 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 35 mg (0.03 mmol) Palladium-[tetrakis-(triphenyl)-phosphan] zugegeben und die Reaktionsmischung zum Rückfluß erhitzt. Nach 24 Stunden ist im DC (Kieselgel 60, Dichlormethan) kein Edukt mehr zu erkennen. Die Reaktionsmischung wird mit einer Lösung von 40 mg KCN in 10 ml dest. Wasser versetzt und noch 1 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Der feste Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 960 mg (1.2 mmol, 80 % d. Th.) weisses Pulver.

$\text{C}_{61}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}$  (821.04)

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan): 0.22.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.22 (dd, 1H,  $J$  = 8.30,  $J$  = 1.46, H3), 8.06 – 7.92 (m, 6H), 7.72 (dd, 2H,  $J$  = 7.81,  $J$  = 1.46, H3', H6'), 7.61 (d, 1H,  $J$  = 0.98, H1), 7.58 – 7.36 (m, 19H),

7.30 (t, 2H,  $J = 7.32$ , Biphenyl-para-H), 7.20 (td, 1H,  $J = 7.81$ ,  $J = 0.98$ , H6/H7), 7.01 (d, 2H,  $J = 0.98$ , H1', H8'), 6.88 (d, 1H,  $J = 7.81$ , H8), 1.32 (s, 9H, *t*-Bu-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.48$  (Oxadiazol-C), 164.46 (Oxadiazol-C), 155.16 (q), 149.59 (q), 149.50 (q), 148.86 (q), 145.28 (q), 140.84 (q), 140.62 (q), 140.56 (q), 140.44 (q), 140.05 (q), 139.67 (q), 129.14 (CH), 128.73 (CH), 128.12 (CH), 127.37 (CH), 127.31 (CH), 127.27 (CH), 127.17 (CH), 127.05 (CH), 126.94 (CH), 126.76 (CH), 125.91 (CH), 124.44 (CH), 123.27 (q), 122.81 (CH), 122.56 (CH), 120.97 (q), 120.77 (CH), 120.67 (CH), 66.05 (Spiro-C), 35.01 (*t*-Bu-C), 31.07 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3030, 2960, 2863, 1613, 1548, 1494, 1463, 1409, 1266, 1115, 1007, 841, 818, 764, 729, 694, 556$ .

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%): C: 89.24	gef. (%): C: 88.98
	H: 5.40	H: 5.35
	N: 3.41	N: 3.37

#### 8.2.14 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (26)

In einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler, KPG-Rührer und Gasableitungsschlauch werden 18.5 g (60.0 mmol) Spirobifluoren (**24**) in 180 ml Schwefelkohlenstoff gelöst. Unter Rühren werden 54 g (420.0 mmol) Aluminiumchlorid in die Lösung eingetragen. Das vorher weiße Aluminiumchlorid nimmt hierbei eine braungelbe Färbung an. Eine Lösung von 9.2 g (120 mmol, 8.4 ml) Acetylchlorid in 10 ml Schwefelkohlenstoff wird innerhalb von ca. 30 min zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Am Ende der Reaktion liegt eine tiefbraun-orange Suspension vor. Der Schwefelkohlenstoff wird abdekantiert und der braune Rückstand in 20 ml verdünnter (1:1) Salzsäure und 300 ml Eis hydrolysiert. Die Reaktion ist stark exotherm, geht aber nur langsam vonstatten. Nach 24 h wird der gebildete beige Feststoff abgesaugt und getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gradienten von Dichlormethan/Essigester.

**Ausbeute:** 15.2 g (38.0 mmol, 63 % d. Th.) weisses Pulver.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (400.48)

**Schmelzpunkt:** 253 - 257°C (Literatur: 255 – 257 °C [135]).

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan): 0.17.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.02 (dd, 2H, J = 7.99, J = 1.63, H3, H3'), 7.93 (dd, 2H, J = 7.99, J = 0.54, H4, H4'), 7.91 (dt, 2H, J = 7.45, J = 1.09, H5, H5'), 7.41 (dt, 2H, J = 7.63, J = 1.09, H6, H6'/H7, H7'), 7.30 (dd, 2H, J = 1.63, J = 0.54, H1, H1'), 7.17 (dt, 2H, J = 7.63, J = 1.09, H6, H6'/H7, H7'), 6.72 (dt, 2H, J = 7.63, J = 0.91, H8, H8'), 2.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 197.5 (q, Carbonyl-C), 149.1 (q), 148.3 (q), 146.6 (q), 140.4 (q), 136.7 (q), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.2 (CH), 124.0 (CH), 123.7 (CH), 121.1 (CH), 120.0 (CH), 65.7 (q, Spiro-C), 26.6 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3053, 2933, 1675, 1605, 1570, 1409, 1358, 1285, 1254, 1223, 1115, 953, 845, 776, 756, 729, 594, 497.

### 8.2.15 2,2'-Diacetyl-7,7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (53)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 10.0 g (25.0 mmol) 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (**26**) in 80 ml Dichlormethan gelöst, mit 8.4 g (63.0 mmol) Aluminiumchlorid versetzt und 1 h unter Stickstoff zum Rückfluss erhitzt. Hierbei löst sich das Aluminiumchlorid und die Reaktionslösung nimmt zuerst eine rötliche, dann eine tiefgrüne Färbung an. Eine Lösung von 8.8 g (55.0 mmol) Brom in 15 ml Dichlormethan wird innerhalb von 30 min zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht am Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird unter Rühren in 300 ml Eis hydrolysiert und mit Salzsäure angesäuert. Die bräunlich-trübe organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 ml DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der braune Rückstand (16.4 g) in wenig Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgel aufgezogen. Das imprägnierte Kieselgel wird auf eine Säule mit 200 g Kieselgel gegeben und mit einem Lösungsmittelgemisch von 40 % Dichlormethan, 50 % Hexan und 10 % Ether chromatographiert.

**Ausbeute:** 13.9 g (24.8 mmol, 98 % d. Th.) weisses Pulver.

C<sub>29</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (558.27)

**Schmelzpunkt:** 300 °C (Literatur: 160 °C [137]).

**R<sub>f</sub>** (Dichlormethan): 0.10.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.03 (dd, 2H, J = 8.10, J = 1.54, H3, H3'), 7.91 (dd, 2H, J = 8.10, J = 0.65, H4, H4'), 7.79 (dd, 2H, J = 8.17, J = 0.54, H5, H5'), 7.57 (dd, 2H, J = 8.17, J =

1.81, H6, H6'), 7.29 (dd, 2H, J = 1.54, J = 0.65, H1, H1'), 6.84 (dd, 2H, J = 1.81, J = 0.54, H8, H8'), 2.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 197.29 (q, Carbonyl-C), 150.21 (q), 147.30 (q), 145.38 (q), 139.39 (q), 137.19 (q), 131.88 (CH), 129.63 (CH), 127.44 (CH), 123.80 (CH), 123.29 (CH), 122.63 (q), 120.35 (CH), 65.40 (q, Spiro-C), 25.61 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3050, 2971, 1675, 1605, 1567, 1401, 1354, 1285, 1250, 1165, 1061, 957, 822, 741, 602.

### 8.2.16 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (54)

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 19.3 g (482.0 mmol) Natriumhydroxyd in 100 ml dest. Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden zunächst 23.2 g (144.5 mmol, 7.4 ml) Brom und anschließend eine Lösung von 13.4 g (24.1 mmol) 2,2'-Diacetyl-7,7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren (**53**) in 200 ml Dioxan zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 0.5 h bei 0°C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur. Nach 3 h liegt eine klare, leicht bräunlich verfärbte Lösung vor.

Nach Rühren über Nacht wird die Reaktionsmischung mit 300 ml dest. Wasser verdünnt und durch Zugabe von 250 ml 2 N HCl angesäuert. Hierbei fällt zunächst wenig eines braunbeigen Feststoffes aus, der am Büchnertrichter abgenutscht wird. Bei weiterer HCl-Zugabe zum Filtrat fällt ein feinkörniger, weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, noch mehrfach mit dest. Wasser gewaschen und im Exsikkator über Sicapent getrocknet.

**Ausbeute:** 10.8 g (19.2 mmol, 80 % d. Th.), weißes Pulver.

C<sub>27</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (562.22)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; THF): δ = 8.12 (dd, 2H, J = 7.8, H3, H3'), 8.04 (d, 2H, J = 8.3, H5, H5'), 7.97 (d, 2H, J = 7.8, H4, H4'), 7.62 (dd, 2H, J = 8.3, J = 1.9, H6, H6'), 7.32 (d, 2H, J = 1.0, H1, H1'), 6.90 (d, 2H, J = 1.9, H8, H8').

<sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz; THF): δ = 166.86 (q, Carbonyl-C), 151.21 (q), 148.00 (q), 145.70 (q), 140.90 (q), 132.60 (CH), 132.00 (q), 131.18 (CH), 127.79 (CH), 125.74 (CH), 123.62 (CH), 123.50 (q), 121.16 (CH), 66.30 (q, Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3500 – 3000, 1683, 1609, 1582, 1405, 1289, 1250, 1161, 1123, 1061, 1007, 887, 818, 772, 721, 664, 571.

**8.2.17 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spiro-bifluoren (56)**

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Gasableitungsschlauch mit Trockenrohr werden 2.0 g (3.6 mmol) 7',7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**) vorgelegt und mit 25 ml Thionylchlorid sowie 3 Tropfen DMF versetzt. Die Suspension wird 3 h am Rückfluss erhitzt. Beim Aufheizen entsteht eine klare gelbe Lösung. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei leichtem Erwärmen auf ca. 30 °C im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Dem zurückbleibenden gelblichen Feststoff werden 20 ml trockener Petrolether zugesetzt, 10 min bei 40 °C gerührt und abdestilliert. Noch mal werden 20 ml Petrolether zugefügt und wiederum abdestilliert. Dem leicht gelblichen Säurechlorid wird unter Stickstoff eine Lösung von 1.44 g (7.1 mmol) 5-(4-*tert*-Butylphenyl)-tetrazol (**42**) in 20 ml getrocknetem Pyridin zugesetzt. Nach Erwärmen auf 120 °C wird 0.5 h bei dieser Temperatur refluxiert. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung braun-schwarz.

Die Pyridinmutterlauge wird durch Eintropfen in 250 ml Wasser gefällt und am Büchnertrichter abfiltriert. Der beige-braune, flockige, noch feuchte Feststoff wird in Dichlormethan (100 ml) gelöst, mit ges. NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung am Rotationsverdampfer bis auf 15 ml eingeeengt. Durch Chromatographie an 50 g Kieselgel mit 10 % Essigester in Dichlormethan wird eine erste Reinigung vorgenommen. Fraktionen 3 - 9 werden vereinigt und zur Trockene eingeeengt. Der immer noch leicht beige Feststoff wird in Chloroform gelöst (15 ml) und durch Eintropfen in 200 ml Methanol umgefällt.

**Ausbeute:** 1.8 g (2.1 mmol, 59 % d. Th.) weisses Pulver.

$C_{49}H_{38}Br_2N_4O_2$  (874.68)

$R_f$  (10 % Essigester in Dichlormethan): 0.32.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.22 (dd, 2H,  $J$  = 7.81,  $J$  = 1.46, H3, H3'), 8.01 (d, 2H,  $J$  = 8.30, H5, H5'), 7.96 (m, 4H, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.81 (d, 2H,  $J$  = 8.30, H4, H4'), 7.58 (dd, 2H,  $J$  = 8.30,  $J$  = 1.95, H6, H6'), 7.52 (d, 2H,  $J$  = 0.97, H1, H1'), 7.48 (m, 4H, Oxadiazolphenyl-meta-H), 6.89 (d, 2H,  $J$  = 1.95, H8, H8'), 1.33 (s, 18H, *t*-Bu-H).

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 164.59 (q, Oxadiazol-C), 164.04 (q, Oxadiazol-C), 155.34 (q), 149.63 (q), 147.61 (q), 144.02 (q), 139.42 (q), 131.93 (CH), 127.63 (CH), 127.36 (CH), 126.74 (CH), 125.95 (CH), 123.83 (q), 123.07 (q), 122.56 (CH), 122.38 (CH), 121.04

(CH), 120.79 (q), 65.40 (q, Spiro-C), 35.03 (q, *t*-Bu-C), 31.06 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3053, 2964, 2867, 1617, 1552, 1494, 1455, 1409, 1250, 1115, 1061, 1019, 957, 942, 841, 818, 726, 556.

### 8.2.18 7,7'-Bis-(diphenylamino)-2,2'-di-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMO-*t*Bu, 45)

In einem unter Argon ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer werden 750 mg (0.86 mmol) 7,7'-Dibrom-2,2'-di(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**56**), 304 mg (1.80 mmol) Diphenylamin (**38**) und 220 mg (2.30 mmol) Natrium-*t*-butylat in 20 ml getrocknetem Toluol suspendiert. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 60 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 6.6 mg (0.03 mmol, 0.33 ml einer Lösung von 20g/l) Tri-*t*-butylphosphan in Toluol und 5 mg (0.02 mmol) Palladium(II)acetat zugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur verfärbt sich die Reaktionsmischung gelblich. Nach 3 h ist im DC (Kieselgel 60, 10 % Essigester in Hexan) kein Oxadiazol und nur noch sehr wenig Diphenylamin nachweisbar.

Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer Lösung von 40 mg KCN in 20 ml dest. Wasser versetzt und 1.0 h bei 55 °C gerührt. Die flüssige Phase wird im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase nochmals mit 20 ml dest. Wasser und konz. NaCl – Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am Rotationsverdampfer wird in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit 5 % EE in DCM chromatographiert.

**Ausbeute:** 300 mg (0.30 mmol, 33 % d. Th.) gelbes, blaugrün fluoreszierendes Pulver.

C<sub>73</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (1051.32)

**R<sub>f</sub>** (10 % Essigester in Dichlormethan): 0.53.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.10 (dd, 2H, J = 7.81, J = 1.46, H3, H3'), 8.00 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.83 (d, 2H, J = 7.81, H4, H4'), 7.70 (d, 2H, J = 8.30, H5, H5'), 7.55 (d, 2H, J = 0.98, H1, H1'), 7.50 (d, 4H, J = 8.80, Oxadiazolphenyl-meta-H), 7.19 (m, 8H, Aminophenyl-meta-H), 7.08 – 6.95 (m, 14H, Aminophenyl-ortho+para-H, H6, H6'), 6.65 (d, 2H, J = 1.95, H8, H8'), 1.34 (s, 18H, *t*-Bu-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.54 (q, Oxadiazol-C), 164.39 (q, Oxadiazol-C), 155.17 (q), 149.91 (q), 148.79 (q), 148.71 (q), 147.37 (q), 145.03 (q), 134.99 (q), 129.18

(CH), 129.09 (CH), 127.11 (CH), 126.73 (CH), 125.94 (CH), 124.19 (CH), 124.03 (CH), 123.07 (CH), 122.32 (CH), 122.15 (q), 121.79 (CH), 121.03 (q), 120.05 (CH), 118.75 (CH), 65.57 (q, Spiro-C), 35.03 (q, *t*-Bu-C), 31.08 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3053, 2964, 2867, 1590, 1490, 1463, 1270, 1115, 1015, 841, 818, 748, 725, 695, 556.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%): C: 83.40	gef. (%): C: 83.19
	H: 5.56	H: 5.55
	N: 7.99	N: 7.70

### 8.2.19 *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-bromphenyl)-amin (61)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprüher werden unter Stickstoff 5.0 g (20.4 mmol) Triphenylamin (**60**) in 25 ml Chloroform gelöst. Bei einer Temperatur von 0 °C werden 3.6 g (20.4 mmol) *N*-Bromsuccinimid in kleinen Portionen zugefügt. Die Temperatur steigt auf 10 °C und die vorher farblose Lösung verfärbt sich grünlich. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionskontrolle DC Laufmittel Hexan). Hierbei fällt ein weißer Feststoff aus (Succinimid). Anschließend wird einmal mit 30 ml dest. Wasser ausgeschüttelt um den ausgefallenen Feststoff in Lösung zu bringen. Die klare org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene einrotiert. Es verbleibt ein grünliches, zähes Öl, das aus Methanol umkristallisiert wird.

**Ausbeute:** 4.89 g (15.1 mmol, 74 % d. Th.) grünlich-weiße Flocken.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrN (324.22)

**R<sub>f</sub>** (Hexan): 0.21.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.35 – 7.29 (m, 2H), 7.28 – 7.20 (m, 4H), 7.11 – 6.97 (m, 6H), 6.97 – 6.90 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 147.32, 14.97, 132.10, 129.33, 125.08, 124.36, 123.18, 114.71.

### 8.2.20 *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (57)

In einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetprüher werden unter Stickstoff 0.37 g (15.0 mmol) Magnesium und einige Körner Jod vorgelegt. Unter Rühren wird eine Lösung von 4.0 g *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-bromphenyl)-amin

(**61**) (12.3 mmol) in 40 ml trockenem THF so zugetropft, dass das THF siedet. Anschließend wird nochmals für 2 h am Rückfluss erhitzt.

In einem ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Kältethermometer, Stickstoffanschluss, Magnetprüher und Tropftrichter werden 2.1 g (20 mmol, 2.3 ml) Borsäuretrimethylester in 20 ml THF vorgelegt. Die auf RT abgekühlte Grignard-Lösung wird von nicht umgesetztem Magnesium in den Tropftrichter abdekantiert und bei einer Temperatur von -70 °C zugetropft. Der Ansatz wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Zu der weißen Suspension wird unter Rühren eine Lösung von 2 ml konz. HCl in 50 ml Eiswasser zugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit konz. NaCl – Lösung gewaschen (50 ml). Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in 100 ml DCM aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein grünliches, zähflüssiges Öl, das nur langsam aushärtet. Das Rohprodukt wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit einem Gradienten von Dichlormethan/Ether chromatographiert.

**Ausbeute:** 1.79 g (6.20 mmol, 50 % d. Th.), weisses Pulver.

$C_{18}H_{16}BNO_2$  (289.14)

$R_f$  (Diethylether): 0.38.

$^1H$ -NMR (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.01 (d, 2H,  $J$  = 8.80), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 7.15 (d, 4H,  $J$  = 7.32), 7.11 – 7.04 (m, 4H).

$^{13}C$ -NMR (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 151.61, 147.00, 136.67, 129.37, 125.39, 123.75, 120.93.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3033, 1586, 1489, 1358, 1270, 1177, 1073, 826, 753, 691, 660, 502.

### 8.2.21 7,7'-Bis-(*N,N*-diphenyl-4-aminophenyl)-2,2'-di-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMPO-*t*Bu, 46)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetprüher werden 540 mg (0.62 mmol) 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**56**), 520 mg (1.80 mmol) *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**) und 1.0 g (7.20 mmol) Kaliumcarbonat in einer Mischung von 5 ml Toluol, 10 ml THF und 7 ml dest. Wasser gelöst. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 60 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 35 mg (0.03 mmol) Palladiumtetrakis-(triphenylphosphin) zugegeben und die Reaktionsmischung

zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60 F254, DCM). Nach 24 Stunden ist im DC kein Edukt mehr zu erkennen.

Die Reaktionsmischung wird durch eine G4-Fritte filtriert, mit 40 mg KCN versetzt und noch 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und mit 40 ml NaCl-Lösung und dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene einrotiert. Der feste Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit 2% Ether in Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 510 mg (0.4 mmol, 68 % d. Th.) gelbes, grünlich fluoreszierendes Pulver.

$C_{85}H_{66}N_6O_2$  (1203.51)

**R<sub>f</sub>** (2 % THF in Dichlormethan): 0.06.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.22 (dd, 2H, J = 7.80, J = 1.5 Hz, H3, H3'), 8.05 (d, 2H, J = 8.30, H4, H4'), 7.99 (d, 2H, J = 7.80, H5, H5'), 7.97 (d, 4H, J = 8.80, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.67 (dd, 2H, J = 8.30, J = 1.50, H6, H6'), 7.56 (d, 2H, J = 1.00, H1, H1'), 7.47 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-meta-H), 7.30 (d, 4H, J = 8.80, Aminophenyl-H), 7.20 (m, 8H, Aminophenyl-H), 7.04 (m, 8H, Aminophenyl-H), 7.01 – 6.95 (m, 10H, Aminophenyl-H, H8, H8'), 1.32 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 164.46 (q, Oxadiazol-C), 164.37 (q, Oxadiazol-C), 155.18 (q), 149.35 (q), 148.98 (q), 147.41 (q), 147.36 (q), 145.11 (q), 141.83 (q), 139.23 (q), 134.22 (q), 129.24 (CH), 129.19 (CH), 127.74 (CH), 127.30 (CH), 126.97 (CH), 126.74 (CH), 125.91 (CH), 124.33 (CH), 123.60 (q), 123.12 (CH), 122.94 (CH), 122.60 (CH), 122.22 (CH), 121.30 (CH), 120.94 (q), 120.76 (CH), 65.93 (q, Spiro-C), 35.01 (q, *t*-Bu-C), 31.06 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3033, 2964, 2863, 1590, 1490, 1462, 1316, 1270, 1115, 1015, 841, 818, 748, 725, 694, 556, 506.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%):	C: 84.83	gef. (%):	C: 84.62
		H: 5.53		H: 5.56
		N: 6.98		N: 6.74

### 8.2.22 5-(4-Cyanophenyl)-tetrazol (63)

In einem 500 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und Magnetprüher werden 20.0 g (156.0 mmol) Terephthalsäuredinitril (**62**), 10.1 g (156.0 mmol) Natriumazid und 6.6 g (156.0 mmol) Lithiumchlorid in 200 ml DMF 15 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktions-

mischung in 200 ml Eiswasser eingetragen und mit 2 N Salzsäure angesäuert. Der hierbei ausfallende dicke weiße Kristallbrei wird abgenutscht und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Das Produkt fällt in Form von weißen, filzigen Kristallnadeln an, die im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet werden.

**Ausbeute:** 19.4 g (110.0 mmol, 72.0 % d. Th.) weisse filzige Kristallnadeln.

$C_8H_5N_5$  (171.16)

**$^1H$ -NMR** (500 MHz; DMSO):  $\delta$  = 8.18 (d, 2H, J = 8.79), 8.05 (d, 2H, J = 8.79).

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz; DMSO):  $\delta$  = 155.36, 133.39, 128.82, 127.66, 118.25, 113.45.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3616 – 3122, 3095, 2231, 1575, 1501, 1435, 1281, 1154, 1115, 1057, 991, 845, 752, 552.

### 8.2.23 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (64)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Gasableitungsschlauch werden 4.0 g (7.1 mmol) 7,7'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**54**) in 40 ml Thionylchlorid suspendiert und mit 3 Tropfen DMF versetzt. Beim Aufheizen entsteht eine klare gelbe Lösung. Die Lösung wird 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei leichtem Erwärmen auf ca. 30 °C im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Dem zurückbleibenden gelblichen Feststoff werden 20 ml trockener Petrolether zugesetzt, 10 min bei 40 °C gerührt und abdestilliert. Noch mal werden 20 ml Petrolether zugefügt und wiederum abdestilliert. Dem Säurechlorid wird unter Stickstoff eine Lösung von 2.6 g (15.0 mmol) 5-(4-Cyanophenyl)-tetrazol (**63**) in 40 ml getrocknetem Pyridin zugesetzt. Nach Erwärmen auf 120 °C wird 0.5 h bei dieser Temperatur refluxiert. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung braun-schwarz.

Die Pyridinmutterlauge wird nach Abkühlen in 250 ml Wasser gefällt und der bräunliche Niederschlag am Büchnertrichter abfiltriert. Der beige-braune, flockige Feststoff wird in 80 ml Ethanol ausgekocht, abfiltriert, und der Filtrückstand wiederholt mit eiskaltem Dichlormethan gewaschen. Durch Einengen der Dichlormethan-Waschlösungen fällt eine weitere Fraktion des Produktes an, welche ebenso abgefrittet, nochmals gewaschen und nach dünn-schichtchromatographischer Kontrolle mit der vorhergehenden Fraktion vereinigt wird.



**Ausbeute:** 3.7 g (4.6 mmol, 65.0 % d. Th.), weißes Pulver.

$C_{43}H_{20}Br_2N_6O_2$  (812.49)

**Schmelzpunkt:** 301 °C.

**R<sub>f</sub>** (2 % THF in Dichlormethan): 0.18.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.24 (dd, 2H, J = 8.30, J = 1.60, H3, H3'), 8.17 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-meta-H), 8.04 (d, 2H, J = 7.81, H4, H4'), 7.83 (d, 2H, J = 7.81, H5, H5'), 7.78 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.61 (dd, 2H, J = 8.30, J = 1.5, H6, H6'), 7.52 (d, 2H, J = 1.0, H1, H1'), 6.90 (d, 2H, J = 1.5, H8, H8').

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.00 (q, Oxadiazol-C), 162.99 (q, Oxadiazol-C), 149.51 (q), 147.65 (q), 144.66 (q), 139.19 (q), 132.79 (CH), 132.11 (CH), 127.93 (CH), 127.42 (q), 127.41 (CH), 127.32 (CH), 123.44 (q), 123.14 (q), 122.76 (CH), 122.54 (CH), 121.23 (CH), 117.79 (q), 115.19 (q), 65.37 (q, Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3060, 2231, 1613, 1555, 1490, 1459, 1412, 1247, 1061, 1015, 941, 845, 818, 737, 694, 548.

#### 8.2.24 7,7'-Bis-(*N,N*-diphenylamino)-2,2'-di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMO-CN, 47)

In einem unter Argon ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer werden 500 mg (0.62 mmol) 7,7'-Dibrom-2,2'-di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**64**), 270 mg (1.60 mmol) Diphenylamin (**38**) und 220 mg (2.30 mmol) Natrium-*t*-butylat in 20 ml getrocknetem Toluol suspendiert. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 60 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 6.6 mg (0.03 mmol) Tri-*t*-butylphosphan in Toluol und 5 mg (0.02 mmol) Palladium(II)acetat zugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen der Siedetemperatur verfärbt sich die Reaktionsmischung gelb-orange. Nach 48 h ist im DC (Kieselgel 60, 2%THF in Dichlormethan) kein Edukt mehr nachweisbar.

Der Ansatz wird durch eine G4-Fritte abgefrittet, mit wenig Toluol nachgespült und das Filtrat mit einer Lösung von 40 mg KCN in 20 ml dest. Wasser versetzt und 1 h bei 55 °C gerührt. Die flüssige Phase wird im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase nochmals viermal mit je 40 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit 20 ml dest. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen am

Rotationsverdampfer wird in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel mit 2% THF in Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 350 mg (0.35 mmol, 57 % d. Th.) gelbes, gelb fluoreszierendes Pulver.

$C_{67}H_{40}N_8O_2$  (989.12)

**Schmelzpunkt:** 293 °C.

**R<sub>f</sub>** (2 % THF in Dichlormethan): 0.23.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-meta-H), 8.11 (dd, 2H, J = 8.30, J = 0.97, H3, H3'), 7.85 (d, 2H, J = 8.30, H4, H4'), 7.80 (d, 4H, J = 8.79, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.71 (d, 2H, J = 8.30, H5, H5'), 7.55 (d, 2H, J = 0.97, H1, H1'), 7.19 (m, 8H, Aminophenyl-meta-H), 7.05 (dd, 2H, J = 8.30, J = 1.95, H6, H6'), 7.00 (m, 12H, Aminophenyl-ortho+para-H), 6.65 (d, 2H, J = 1.95, H8, H8').

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.51 (q, Oxadiazol-C), 162.75 (q, Oxadiazol-C), 149.85 (q), 149.08 (q), 148.67 (q), 147.26 (q), 145.73 (q), 134.53 (q), 132.70 (CH), 129.29 (CH), 127.67 (q), 127.42 (CH), 127.26 (CH), 124.26 (CH), 123.90 (CH), 123.23 (CH), 122.43 (CH), 121.93 (CH), 121.32 (q), 120.16 (CH), 118.43 (CH), 117.88 (q), 114.97 (q), 65.51 (q, Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3050, 2231, 1590, 1490, 1459, 1412, 1277, 1223, 1077, 1018, 965, 845, 818, 741, 695, 629, 548, 505.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%): C: 81.36	gef. (%): C: 81.16
	H: 4.08	H: 4.17
	N: 11.33	N: 11.05

### 8.2.25 7,7'-Bis-(*N,N*-diphenyl-4-aminophenyl)-2,2'-di(5-(4-*tert*-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-AMPO-CN, 48)

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer Rückflusskühler, Stickstoffanschluss und Magnetrührer werden 570 mg (0.70 mmol) 7,7'-Dibrom-2,2'-di(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (**64**), 520 mg (1.80 mmol) *N,N*-Diphenyl-4-aminophenylboronsäure (**57**) und 1.0 g (7.20 mmol) Kaliumcarbonat in einer Mischung von 5 ml Toluol, 17 ml THF und 7 ml dest. Wasser gelöst. Zur Entfernung gelösten Sauerstoffs wird die Reaktionsmischung 60 min bei 60 °C unter Argon gerührt. Anschließend werden 35 mg (0.03 mmol) Palladiumtetrakis-(triphenylphosphin) zugegeben und die Reaktionsmischung zum

Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, 2%THF in DCM).

Nach 5 h ist im DC kein Edukt mehr festzustellen. Nach Abkühlen der RM wird eine Lösung von 50 mg Kaliumcyanid in 5 ml Wasser zugefügt und 1 h bei einer Temperatur von 65 °C gerührt. Die gelb fluoreszierende Lösung wird durch eine G4 Fritte abgesaugt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 50 ml Toluol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eintrotiert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit 1% THF in Dichlormethan chromatographiert.

**Ausbeute:** 400 mg (0.35 mmol, 50 % d. Th.) gelbes, gelb fluoreszierendes Pulver.

$C_{79}H_{48}N_8O_2$  (1141.32)

**Schmelzpunkt:** 299 °C.

**R<sub>f</sub>** (2 % THF in Dichlormethan): 0.23.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.24 (dd, 2H, J = 7.81, J = 1.5, H3, H3'), 8.16 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-meta-H), 8.06 (d, 2H, J = 8.30, H4, H4'), 8.00 (d, 2H, J = 7.81, H5, H5'), 7.76 (d, 4H, J = 8.30, Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.67 (dd, 2H, J = 7.81, J = 1.0, H6, H6'), 7.56 (d, 2H, J = 1.0, H1, H1'), 7.29 (d, 4H, J = 8.30, Aminophenyl-H), 7.20 (m, 8H, Aminophenyl-H), 7.03 (d, 8H, J = 7.32, Aminophenyl-H), 6.98 (m, 10H, Aminophenyl-H, H8, H8').

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.30 (q, Oxadiazol-C), 162.82 (q, Oxadiazol-C), 149.25 (q), 148.96 (q), 147.51 (q), 147.32 (q), 145.73 (q), 142.11 (q), 138.89 (q), 133.83 (q), 132.73 (CH), 129.20 (CH), 127.66 (CH), 127.53 (q), 127.27 (CH), 127.04 (CH), 124.68 (CH), 124.40 (CH), 123.43 (CH), 123.05 (CH), 122.71 (CH), 122.34 (q), 122.12 (CH), 121.44 (CH), 120.91 (CH), 117.82 (q), 115.01 (q), 65.87 (q, Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3030, 2231, 1590, 1555, 1517, 1490, 1462, 1408, 1327, 1277, 1192, 1065, 1015, 965, 880, 845, 814, 741, 694, 621, 551, 498.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%):	C:	83.14	gef. (%):	C:	83.00
		H:	4.24		H:	4.24
		N:	9.82		N:	9.65

### 8.2.26 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (65)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 11.8 g (295.0 mmol) Natriumhydroxyd in 100 ml dest. Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden zunächst 14.2 g (88.5 mmol, 4.6 ml) Brom und anschließend eine Lösung von 5.9 g (24.1 mmol) 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren (**26**) in 70 ml Dioxan zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 0.5 h bei 0°C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur. Nach 2 h liegt eine klare, gelblich gefärbte Lösung vor.

Die Reaktionsmischung wird mit 100 ml dest. Wasser verdünnt und durch Zugabe von 150 ml 2 N HCl angesäuert. Hierbei fällt ein feinkörniger, weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Bromoforms erneut in einer Lösung von 2.5 g Natriumhydroxyd in 100 ml dest. Wasser aufgelöst und zweimal mit je 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und erneut angesäuert. Der ausfallende weiße Feststoff wird abgesaugt, mehrfach mit dest. Wasser gewaschen und im Exsikkator über Sicapent getrocknet.

**Ausbeute:** 5.21 g (13.0 mmol, 87 % d. Th.), weißes Pulver.

$C_{27}H_{16}O_4$  (404.43)

**Schmelzpunkt:** 350 °C (Literatur: 352 °C [135]).

**$^1H$ -NMR** (500 MHz; DMSO):  $\delta$  = 8.15 (m, 6H), 7.50 (dt, 2H,  $J$  = 7.81,  $J$  = 0.97), 7.35 (d, 2H,  $J$  = 0.97), 7.27 (dt, 2H,  $J$  = 7.81,  $J$  = 0.97), 6.77 (d, 2H,  $J$  = 7.81).

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz; DMSO):  $\delta$  = 167.81 (q, Carbonyl-C), 149.84 (q), 147.91 (q), 142.25 (CH), 131.62 (CH), 131.59 (CH), 130.84 (CH), 130.03 (CH), 129.47 (CH), 126.29 (CH), 125.43 (CH), 122.98 (q), 121.99 (CH), 68.23 (q, Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3500 – 3000, 1683, 1609, 1462, 1416, 1292, 1262, 1227, 1154, 1127, 1007, 903, 837, 749, 721, 675, 637, 556.

### 8.2.27 2,2'-Di-(5-(4-cyanophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-CN-PBD, 49)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Gasableitungsschlauch werden 2.0 g (4.9 mmol) 9,9'-Spirobifluoren-2,2'-dicarbonsäure (**65**) in 20 ml Thionylchlorid suspendiert und mit 3 Tropfen DMF versetzt. Beim Aufheizen entsteht eine

klare gelbe Lösung. Die Lösung wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei leichtem Erwärmen auf ca. 30 °C im Membranpumpenvakuum abdestilliert. Dem zurückbleibenden gelblichen Feststoff werden 20 ml trockener Petrolether zugesetzt, 10 min bei 40 °C gerührt und abdestilliert. Dem festen, leicht gelblichen Säurechlorid wird unter Stickstoff eine Lösung von 1.8 g (10.5 mmol) 5-(4-Cyanophenyl)-tetrazol (**63**) in 20 ml getrocknetem Pyridin zugesetzt. Nach Erwärmen auf 120 °C wird 0.5 h bei dieser Temperatur refluxiert. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung braun-schwarz.

Die Pyridinmutterlauge wird nach Abkühlen in 100 ml dest. Wasser gefällt und der bräunliche Niederschlag am Büchnertrichter abfiltriert. Der beige-braune, flockige Feststoff wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan gelöst und an Kieselgel 60 mit 1% THF in Dichlormethan chromatographiert. Die noch leicht gefärbte Produktfraktion wird nochmals in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und in 100 ml Hexan gefällt.

**Ausbeute:** 920 mg (1.4 mmol, 28 % d. Th.) weisses Pulver.

$C_{43}H_{22}N_6O_2$  (654.69)

**Schmelzpunkt:** 355 °C.

$R_f$  (2 % THF in Dichlormethan): 0.27.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.24 (dd, 2H,  $J = 7.8, J = 1.5$ , H3, H3'), 8.17 (d, 4H,  $J = 8.3$ , Oxadiazolphenyl-meta-H), 8.08 (d, 2H,  $J = 7.8$ , H4, H4'), 7.98 (d, 2H,  $J = 7.8$ , H5, H5'), 7.78 (d, 4H,  $J = 8.3$ , Oxadiazolphenyl-ortho-H), 7.52 (s, 2H, H1, H1'), 7.48 (pt, 2H, H6, H6'), 7.23 (pt, 2H, H7, H7'), 6.80 (d, 2H,  $J = 7.3$ , H8, H8').

**$^{13}C$ -NMR** (125.7 MHz;  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 165.28 (q, Oxadiazol-C), 162.86 (q, Oxadiazol-C), 148.73 (q), 148.48 (q), 145.97 (q), 140.32 (q), 132.76 (CH), 129.47 (CH), 128.51 (CH), 127.55 (CH), 127.53 (q), 127.30 (CH), 124.17 (CH), 122.72 (CH), 122.58 (q), 121.18 (CH), 121.00 (CH), 117.84 (q), 115.06 (q), 65.81 (q, Spiro-C).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3060, 2231, 1613, 1555, 1490, 1447, 1412, 1258, 1227, 1061, 1015, 964, 845, 764, 741, 695, 640, 548.

<b>Elementaranalyse:</b>	ber. (%):	C: 78.89	gef. (%):	C: 78.67
		H: 3.39		H: 3.37
		N: 12.84		N: 12.64

## 9 LITERATUR

- [1] G. Destriau, *J. Chim. Phys.*, **33**, **1936**, 587.
- [2] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.*, **1**, **1962**, 82.
- [3] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, **1963**, 2042.
- [4] W. Helfferich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, **1965**, 229.
- [5] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, **1987**, 913.
- [6] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Tokito, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, **1988**, L269.
- [7] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, **1990**, 799.
- [8] 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*, **347**, **1990**, 539.
- [9] J. Drechsel, M. Koch, M. Pfeiffer, K. Leo, *ECOER'01*, Potsdam, Germany, **2001**, 198.
- [10] G. Gustavson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **357**, **1992**, 477.
- [11] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Scheats, R. L. Moon, *J. Appl. Phys.*, **80**, **1996**, 6002.
- [12] J. Salbeck, in: R. H. Mauch, H.-E. Gumlich (Hrsg.): *Inorganic and Organic Electroluminescence (EL96)*, Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin **1996**, 243.
- [13] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissortel, P. Bross, A. Andersson, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.*, **10**, **1998**, 1136.
- [14] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissortel, P. Bross, A. Andersson, W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **101**, **1999**, 405.
- [15] F. Milota, C. Warmuth, A. Tortschanoff, J. Sperling, T. Fuhrmann, J. Salbeck, H. F. Kauffmann, *Synth. Met.*, **121**, **2001**, 1497.
- [16] J. Salbeck, M. Schörner, T. Fuhrmann, *Thin Solid Films*, **417**, **2002**, 20.
- [17] J. Salbeck, H. Spreitzer, H. Schenk, F. Weissortel, H. Riel, W. Riess, *SPIE Proc.* **3797**, **1999**, 316.
- [18] N. Johansson, D. A. dosSantos, S. Guo, J. Cornil, M. Fahlman, J. Salbeck, H. Schenk, H. Arwin, J. L. Bredas, W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.*, **107**, **1997**, 2542.
- [19] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissortel, H. Bestgen, *Synth. Met.*, **91**, **1997**, 209.
- [20] J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissortel, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **213**, **1997**, 199.
- [21] J. Salbeck, F. Weissortel, J. Bauer, *Macromol. Symp.*, **125**, **1997**, 121.
- [22] F. Steuber, J. Staudigel, M. Stossel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissortel, J. Salbeck, *Adv. Mater.*, **12**, **2000**, 130.

- [23] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **395**, **1998**, 583.
- [24] U. Bach, K. De Cloedt, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **12**, **2000**, 1060.
- [25] C. C. Wu, Y. T. Lin, H. H. Chiang, T. Y. Cho, C. W. Chen, K. T. Wong, Y. L. Liao, G. H. Lee, S. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, **2002**, 577.
- [26] M. Kimura, S.-I. Inoue, K. Shimada, S. Tokito, K. Noda, Y. Taga, Y. Sawaki, *Chem. Lett.*, **2000**, 192.
- [27] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [28] C. Rüssel, D. Ehrhart, *Chemie in unserer Zeit*, **32**, **1998**, 126.
- [29] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, **1996**.
- [30] J. Jäckle, *Repr. Progr. Phys.*, **49**, **1986**, 171.
- [31] B. Jerome, E. Cecchetto, N. R. de Souza, A. L. Demirel, *J. Phys. IV*, **10**, **2000**, 227.
- [32] A. Huwe, f. Kremer, L. Hartmann, T. Kratzmuller, H. G. Braun, J. Karger, P. Behrens, W. Schwieger, G. Ihlein, O. Weiss, F. Schuth, *J. Phys. IV*, **10**, **2000**, 59.
- [33] R. G. Beaman, *J. Polym. Sci.*, **9**, **1952**, 470.
- [34] S. Sakka, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solid.*, **6**, **1971**, 145.
- [35] D. Haarer, H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff, Darmstadt, **1995**.
- [36] B. C. Hancock, S. L. Shamblin, G. Zografu, *Pharm. Res.*, **12**, **1995**, 799.
- [37] P. DiMartino, G. F. Palmieri, S. Martelli, *Chem. & Pharm. Bull.*, **48**, **2000**, 1105.
- [38] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, *IRS Physical Chemistry Series 2, Vol. 10*, Butterworths, London **1975**, 1.
- [39] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.*, **107**, **1995**, 1284.
- [40] E. Pella, M. Nebuloni, *J. Thermal. Anal.*, **3**, **1971**, 229.
- [41] G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, *Thermochim. Acta*, **160**, **1990**, 1.
- [42] K. Naito, A. Miura, *J. Phys. Chem.*, **97**, **1993**, 6240.
- [43] K. Naito, *Chem. Mater.*, **6**, **1994**, 2343.
- [44] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10**, **2000**, 1.
- [45] J. Bettenhausen, P. Strohmriegel, *Adv. Mater.*, **8**, **1996**, 507.
- [46] J. Pang, Y. Tao, S. Freiberg, X.-P. Yang, M. D'Iorio, S. Wang, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 206.

- [47] C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.*, **125**, **1997**, 1.
- [48] E. M. Han, L. M. Do, Y. Niidome, M. Fujihira, *Chem. Lett.*, **1994**, 969.
- [49] Y. Shirota, T. Kobata, N. Noma, *Chem. Lett.*, **1989**, 1145.
- [50] S. Tokito, H. Tanaka, N. Koda, A. Okada, Y. Taga, *Macromol. Symp.*, **125**, **1997**, 181.
- [51] S. Boileau, L. Bouteiller, E. Foucat, N. Lacoudre, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 195.
- [52] A. Kraft, *Chem. Comm.*, **1996**, 77.
- [53] K. Kreger, D. Hanft, P. Stroehriegl, *ECOER'01*, Potsdam, Germany, **2001**, 100.
- [54] J. Salbeck, K.-H. Weinfurthner, F. Weissörtel, G. Harmgarth, *Proc. SPIE 3476*, **1998**, 40.
- [55] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, **1972**, 5033.
- [56] D. M. Pai, *J. Chem. Phys.*, **52**, **1970**, 2285.
- [57] G. Pfister, J. Mort, S. Grammatica, *Sol. Stat. Comm.*, **18**, **1976**, 693.
- [58] M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.*, **88**, **1984**, 4707.
- [59] D. M. Pai, J. F. Yanus, M. Stolka, *J. Phys. Chem.*, **88**, **1984**, 4714.
- [60] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems, Vol. 39*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [61] B. G. Bagley, *Sol. Stat. Comm.*, **8**, **1970**, 345.
- [62] H. Seki, *Proceedings of the Fifth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, London, **1974**, 1015.
- [63] J. S. Facci, M. Stolka, *Philos. Mag. B*, **54**, **1986**, 1.
- [64] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **175**, **1993**, 15.
- [65] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **107**, **1981**, 9.
- [66] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [67] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, California, **1991**.
- [68] M. Klessinger, J. Michel, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York, **1990**.
- [69] H. Bischof, W. Baumann, N. Detzer, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys. Lett.*, **116**, **1985**, 180.
- [70] W. Rettig, *Angew. Chem.*, **98**, **1986**, 969.
- [71] T. Förster, K. Kasper, *Z. Elektrochem.*, **59**, **1955**, 976.
- [72] H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.*, **47**, **1967**, 1183.
- [73] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.*, **37**, **1962**, 814.



- [74] K. H. Drexhage, in: F. P. Schäfer (Hrsg.): *Dye Lasers, Vol. 1*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **1990**, 155.
- [75] T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, **1982**.
- [76] G. Jones, in: F. J. Duarte, L. W. Hillman (Hrsg.): *Dye Laser Principles*, Academic Press, San Diego **1990**, 287.
- [77] G. Jones, W. R. Jackson, A. M. Halpern, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, **1980**, 391.
- [78] G. Jones, W. R. Jackson, C. Choi, W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.*, **89**, **1985**, 294.
- [79] B. Soep, M. Kellmann, M. Martin, L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.*, **13**, **1976**, 241.
- [80] K. Naito, Y. Watanabe, S. Egusa, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **38**, **1999**, 2792.
- [81] J. Kido, *Bull. Electrochem.*, **10**, **1994**, 1.
- [82] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim, *Chem. Lett.*, **1991**, 1267.
- [83] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, **1989**, 3610.
- [84] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, **1996**, 2160.
- [85] R. H. Friend, G. J. Denton, J. J. M. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Köhler, A. Lux, S. C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns, *Synth. Met.*, **84**, **1997**, 463.
- [86] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **397**, **1999**, 121.
- [87] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **110**, **1998**, 416.
- [88] J. Salbeck, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **100**, **1996**, 1667.
- [89] U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.*, **10**, **2000**, 1471.
- [90] D. Kalinowski, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **32**, **1999**, R179.
- [91] S. Tasch, W. Graupner, G. Leising, L. Pu, M. W. Wagner, R. H. Grubbs, *Adv. Mater.*, **7**, **1995**, 903.
- [92] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger, *J. Mater. Res.*, **11**, **1996**, 3174.
- [93] M. A. Lampert, *Repr. Progr. Phys.*, **27**, **1964**, 329.
- [94] V.-E. Choong, Y. Park, N. Shivaparan, C. W. Tang, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, **1997**, 1005.
- [95] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, M. G. Mason, C. W. Tang, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, **1998**, 1838.
- [96] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, **1990**, 531.
- [97] J. Curless, S. Rogers, M. Kim, M. Lent, S. Shi, V.-E. Choong, C. Briscoe, F. So, *Synth. Met.*, **107**, **1999**, 53.

- [98] V. Choong, S. Shi, J. Curless, C. Shieh, H.-C. Lee, F. So, J. Shen, J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, **1999**, 172.
- [99] F. Weissörtel, *Synthese und Charakterisierung spiroverknüpfter niedermolekularer Gläser für optoelektronische Anwendungen*, Universität Regensburg, Regensburg, **1999**.
- [100] H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Synth. Met.*, **91**, **1997**, 161.
- [101] T. Fuhrmann, J. Salbeck, in: D. C. Neckers, D. H. Volman, G. von Büнау (Hrsg.): *Advances in Photochemistry, Vol. 27*, John Wiley and Sons, New York **2002**.
- [102] S. Heun, P. M. Borsenberger, *Chem. Phys.*, **200**, **1995**, 245.
- [103] H. H. Fong, K. C. Lun, S. K. So, *Chem. Phys. Lett.*, **353**, **2002**, 407.
- [104] J. Huang, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, J. Salbeck, S. Liu, K. Leo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, **2001**, 6630.
- [105] A. Crispin, X. Crispin, M. Fahlman, D. A. dos Santos, J. Cornil, N. Johansson, J. Bauer, F. Weissörtel, J. Salbeck, J. L. Bredas, W. R. Salaneck, *J. Chem. Phys.*, **116**, **2002**, 8159.
- [106] D. F. O'Brian, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy, M. E. Thompson, *Adv. Mater.*, **10**, **1998**, 1108.
- [107] K. A. Higginson, X.-M. Zhang, F. Papadimitrakopoulos, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 1017.
- [108] J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Tayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R. M. Whightman, N. R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 9646.
- [109] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **79**, **1996**, 7991.
- [110] L. M. Leung, W. Y. Lo, S. K. So, K. M. Lee, W. K. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 5640.
- [111] J. Kido, Y. Iizumi, *Chem. Lett.*, **1997**, 963.
- [112] H. Aziz, Z. D. Popovic, N.-X. Hu, P. DosAnjos, A. Ioannidis, *Proc. SPIE 4105*, **2001**, 251.
- [113] J. Shen, D. Wang, E. Langlois, W. A. Barrow, P. J. Green, C. W. Tang, J. Shi, *Synth. Met.*, **111-112**, **2000**, 233.
- [114] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, **1995**, 3433.

- [115] C. Wang, G.-Y. Jung, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 173.
- [116] C. Wang, G.-Y. Jung, Y. Hua, C. Pearson, M. R. Bryce, M. C. Petty, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Chem. Mater.*, **13**, **2001**, 1167.
- [117] M. Maeda, *Laser Dyes*, Academic Press, Orlando, **1984**.
- [118] B. M. Krasovickij, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [119] R. Zhang, H. Zheng, J. Shen, *Synth. Met.*, **105**, **1999**, 49.
- [120] U. Rohr, P. Schlichting, A. Bohm, M. Gross, K. Meerholz, C. Brauchle, K. Mullen, *Angew. Chem.*, **110**, **1998**, 1463.
- [121] Z. Q. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, S. K. Wu, Z. L. Yan, X. H. Zhang, *Synth. Met.*, **105**, **1999**, 141.
- [122] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Chem. Lett.*, **1996**, 47.
- [123] E. Berkovich, J. Klein, T. Sheradsky, E. R. Silcoff, K. Ranjit, I. Willner, G. Nakhmanovich, V. Gorelik, Y. Eichen, *Synth. Met.*, **107**, **1999**, 85.
- [124] J. P. Yang, P. L. Heremans, R. Hoefnagels, W. Tachelet, P. Dieltiens, F. Blockhuys, H. J. Geise, G. Borghs, *Synth. Met.*, **108**, **2000**, 95.
- [125] S. Wang, W. J. Oldham, R. A. Hudack, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 5695.
- [126] R. Zhang, H. Zheng, J. Shen, *Synth. Met.*, **106**, **1999**, 157.
- [127] A. A. Shoustikov, Y. You, M. E. Thompson, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **4**, **1998**, 3.
- [128] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **12**, **2000**, 58.
- [129] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, **1953**, 836.
- [130] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.*, **249**, **1996**, 433.
- [131] D. Z. Garbuzov, S. R. Forrest, A. G. Tsekoun, P. E. Burrows, V. Bulovic, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **80**, **1996**, 4644.
- [132] Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, K. Kuroki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, **1995**, L824.
- [133] Y. Shirota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Olumoto, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 11021.
- [134] R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, **1930**, 2881.
- [135] V. Prelog, G. Haas, *Helv. Chim. Acta*, **52**, **1969**, 1202.
- [136] V. Prelog, D. Bedekovic, *Helv. Chim. Acta*, **62**, **1979**, 2285.

- [137] V. Alcazar, F. Diederich, *Angew. Chem.*, **104**, **1992**, 1503.
- [138] J. Cuntze, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **80**, **1997**, 897.
- [139] J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, **1990**, 5662.
- [140] J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, *J. Org. Chem.*, **61**, **1996**, 6906.
- [141] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, **1988**, 5687.
- [142] A. Sieglitz, *Chem. Ber.*, **53**, **1920**, 1232.
- [143] U.-J. P. Zimmermann, E. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, **1962**, 3953.
- [144] S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, **1958**, 4327.
- [145] R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.*, **44**, **1979**, 4733.
- [146] F. L. Lambert, W. D. Ellis, R. J. Parry, *J. Org. Chem.*, **30**, **1965**, 304.
- [147] F. Dewhurst, P. K. J. Shah, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 1737.
- [148] F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Patterson, *J. Soc. Dyers Colour.*, **94**, **1978**, 306.
- [149] J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, **1950**, 4253.
- [150] L. Mattiello, G. Fioravanti, *Synth. Commun.*, **31**, **2001**, 2645.
- [151] W. Kreuder, D. Lupo, J. Salbeck, H. Schenk, T. Stehlin, *US Patent 5621131*, **1997**.
- [152] W.-L. Yu, J. Pei, W. Huang, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **12**, **2000**, 828.
- [153] P. S. Varma, V. S. Rao, *J. Indian. Chem. Soc.*, **15**, **1938**, 72.
- [154] E. B. Merkushev, *Synthesis*, **1988**, 923.
- [155] A. Hauser, J.-U. Thurner, B. Hinzmann, *J. Prakt. Chem.*, **330**, **1988**, 367.
- [156] I. P. Beletskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, **39**, **1990**, 2013.
- [157] K. Tamao, K. Sumitani, K. Yoshihisa, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, **1976**, 1958.
- [158] K. Tamao, S. Kondama, I. Nakajima, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **38**, **1982**, 3347.
- [159] S. P. Stanforth, *Tetrahedron*, **54**, **1998**, 263.
- [160] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, **1995**, 2457.
- [161] C. Amatore, A. Jutand, S. Negri, *J. Organomet. Chem.*, **390**, **1990**, 389.
- [162] S. Darses, T. Jeffery, J. P. Genet, J. L. Brayer, J. P. Demoute, *Tetrahedron Lett.*, **37**, **1996**, 3857.
- [163] S. Darses, T. Jeffery, J. P. Genet, J. L. Brayer, J. P. Demoute, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **133**, **1996**, 1095.
- [164] M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, **65**, **2000**, 164.
- [165] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.*, **60**, **1995**, 7508.
- [166] K. Takahashi, J. Takagi, T. Ishiyama, N. Miyaoura, *Chem. Lett.*, **2000**, 126.

- [167] M. W. Read, J. O. Escobedo, D. M. Willis, P. A. Beck, R. M. Strongin, *Org. Lett.*, **2**, **2000**, 3201.
- [168] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, **33**, **2000**, 314.
- [169] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organomet.*, **11**, **1992**, 3009.
- [170] A. Minato, K. Tamao, T. Hayashi, K. Suzuki, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **21**, **1980**, 845.
- [171] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.*, **110**, **1998**, 3586.
- [172] R. Stürmer, *Angew. Chem.*, **111**, **1999**, 3509.
- [173] X. Bei, T. Crevier, A. S. Guram, B. Jandeleit, T. S. Powers, H. W. Turner, T. Uno, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.*, **40**, **1999**, 3855.
- [174] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, **64**, **1999**, 3804.
- [175] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.*, **111**, **1999**, 2570.
- [176] M. G. Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Comm.*, **2000**, 2475.
- [177] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.*, **112**, **2000**, 4315.
- [178] C. G. Blettner, W. A. König, W. Stenzel, T. Schotten, *J. Org. Chem.*, **64**, **1999**, 3885.
- [179] K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.*, **63**, **1998**, 461.
- [180] N. A. Bumagin, V. V. Bykov, I. P. Beletskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, **38**, **1989**, 2206.
- [181] E. Weber, J. Ahrendt, M. Czugler, I. Csoregh, *Angew. Chem.*, **98**, **1986**, 719.
- [182] M. Czugler, J. J. Stezowski, E. Weber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 154.
- [183] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.*, **110**, **1998**, 2154.
- [184] D. Baranano, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, **1995**, 2937.
- [185] J. F. Hartwig, S. Richards, D. Baranano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 3626.
- [186] M. C. Harris, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **65**, **2000**, 5327.
- [187] H. Tomori, J. M. Fox, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **65**, **2000**, 5334.
- [188] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.*, **107**, **1995**, 1456.
- [189] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.*, **36**, **1995**, 3609.
- [190] J. Salbeck, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [191] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [192] A. Hetzheim, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E8c*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1994**, 525.
- [193] R. Stolle, *Chem. Ber.*, **32**, **1899**, 797.
- [194] R. Stolle, *J. Prakt. Chem.*, **68**, **1903**, 130.

- [195] M. Robba, D. Maume, J. C. Lancelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1977**, 333.
- [196] T. R. Vakula, V. R. Srinivasan, *Ind. J. Chem.*, *11*, **1973**, 732.
- [197] W. J. Chambers, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.*, *26*, **1961**, 4410.
- [198] J. Dost, M. Heschel, J. Stein, *J. Prakt. Chem.*, *327*, **1985**, 109.
- [199] R. Stolle, *J. Prakt. Chem.*, *85*, **1912**, 386.
- [200] H. Gehlen, K. Möckel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, *651*, **1962**, 133.
- [201] J. Bougault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, *21*, **1917**, 180.
- [202] R. N. Butler, F. L. Scott, T. A. F. O'Mahoney, *Chem. Rev.*, *73*, **1973**, 93.
- [203] R. Huisgen, *Angew. Chem.*, *75*, **1963**, 604.
- [204] R. Huisgen, H. Seidl, *Chem. Ber.*, *98*, **1965**, 2966.
- [205] H. C. Brown, R. J. Kassal, *J. Org. Chem.*, *32*, **1967**, 1871.
- [206] W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. A. Lofquist, *J. Am. Chem. Soc.*, *80*, **1958**, 3908.
- [207] P. K. Kadaba, *Synthesis*, **1973**, 71.
- [208] P. R. Bernstein, E. P. Vacek, *Synthesis*, **1987**, 1133.
- [209] T. Kakitani, H. Kakitani, *Theor. Chim. Acta*, *46*, **1977**, 259.
- [210] Y. Geng, D. Katsis, S. W. Culligan, J. J. Ou, S. H. Chen, L. J. Rothberg, *Chem. Mater.*, *14*, **2002**, 463.
- [211] D. Katsis, Y. H. Geng, J. J. Ou, S. W. Culligan, A. Trajkovska, S. H. Chen, L. J. Rothberg, *Chem. Mater.*, *14*, **2002**, 463.
- [212] W.-C. Wu, H.-C. Yeh, L.-H. Chan, C.-T. Chen, *Adv. Mater.*, *14*, **2002**, 1072.
- [213] N. Tamoto, C. Adachi, K. Nagai, *Chem. Mater.*, *9*, **1997**, 1077.
- [214] H. Antoniadis, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, *73*, **1998**, 3055.
- [215] W. K. Chan, P. K. Ng, X. Gong, S. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, *75*, **1999**, 3920.
- [216] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *31*, **1992**, 1812.
- [217] F. Diederich, V. Alcazar, J. R. Moran, *Isr. J. Chem.*, *32*, **1992**, 69.
- [218] D. E. Pearson, *Org. Synth.*, *40*, **1960**, 7.
- [219] M. F. Abdel-Wahab, M. Z. Barakat, *Monatsh. Chem.*, *88*, **1957**, 692.
- [220] S. C. Creason, J. Wheeler, R. F. Nelson, *J. Org. Chem.*, *37*, **1972**, 4440.
- [221] J.-I. Sakai, H. Kageyama, S. Nomura, H. Nakano, Y. Shiota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *296*, **1997**, 445.
- [222] W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, Y. Shiota, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *26*, **1993**, B94.
- [223] E. Ueta, H. Nakano, Y. Shiota, *Chem. Lett.*, **1994**, 1731.
- [224] A. L. Shain, J. P. Ackerman, M. W. Teague, *Chem. Phys. Lett.*, *3*, **1969**, 550.
- [225] A. L. Shain, *J. Chem. Phys.*, *56*, **1972**, 6201.

- [226] H. Labhart, E. R. Pantke, K. Seibold, *Helv. Chim. Acta*, **55**, **1972**, 658.
- [227] B. S. Hass, R. M. Hedges, *Experientia*, **34**, **1978**, 320.
- [228] M. S. Gudipati, *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 9750.
- [229] N. A. Dantzig, D. H. Levy, C. Vigo, P. Piotrowiak, *J. Chem. Phys.*, **103**, **1995**, 4894.
- [230] W. T. Yip, D. H. Levy, R. Kobetic, P. Piotrowiak, *J. Phys. Chem. A*, **103**, **1999**, 10.
- [231] B. Schartel, S. Kruger, V. Wachtendorf, M. Hennecke, *J. Chem. Phys.*, **112**, **2000**, 9822.
- [232] A. Schweig, U. Weidner, D. Hellwinkel, W. Krapp, *Angew. Chem.*, **85**, **1973**, 360.
- [233] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, R. Haider, *Helv. Chim. Acta*, **66**, **1983**, 1441.
- [234] R. Gleiter, R. Haider, J. Spanget-Larsen, P. Bischof, *Tetrahedron Lett.*, **24**, **1983**, 1149.
- [235] B. H. Boo, Y. S. Choi, T.-S. Kim, S. K. Kang, Y. H. Kang, S. Y. Lee, *J. Mol. Struct.*, **377**, **1996**, 129.
- [236] R. Hoffmann, A. Imanura, G. D. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, **1967**, 5215.
- [237] E. Lippert, *Adv. Mol. Spectrosc.*, **1962**, 443.
- [238] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, **19**, **1973**, 315.
- [239] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, **21**, **1973**, 212.
- [240] W. Rettig, *Appl. Phys. B*, **45**, **1988**, 145.
- [241] P. Maslak, M. P. Augustine, J. D. Burkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, **1990**, 5359.
- [242] P. Maslak, A. Chopra, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **1993**, 9331.
- [243] P. Maslak, *Adv. Mater.*, **6**, **1994**, 405.
- [244] P. Maslak, A. Chopra, C. R. Moylan, R. Wortmann, S. Lebus, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 1471.
- [245] J. Uebe, J. Salbeck, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [246] S. Y. Kim, M. Lee, B. H. Boo, *J. Chem. Phys.*, **109**, **1998**, 2593.
- [247] W. Fu, J. K. Feng, G. B. Pan, *Theochem*, **545**, **2001**, 157.
- [248] Y. J. Ahn, G. W. Kang, C. H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **377**, **2002**, 301.
- [249] W. Geens, T. Aernouts, J. Poortmans, G. Hadziioannou, *Thin Solid Films*, **403-404**, **2002**, 438.
- [250] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, **2001**, 126.
- [251] A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, **2002**, 1667.
- [252] J. N. Miller, in: J. N. Miller (Hrsg.): *Standards in Fluorescence Spectrometry*, Chapman and Hall, London, 48.





## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. Josef Salbeck** für die Überlassung der Thematik und die mit wertvollen Anregungen und Diskussionen begleitete, zielgerichtete Betreuung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Manfred Zähres (Universität Duisburg), Herrn Dr. Martin Maurer und Dipl. Chem. Kirstin Bausch (Universität Kassel) für die Durchführung NMR-spektroskopischer Untersuchungen,

Herrn Dr. Gerhard Thiel (Universität Kassel) und Herrn Werner Kaiser (Universität Duisburg) für tatkräftige Hilfe bei der Laboreinrichtung und Lösung mancher technischer Probleme,

Frau Sieglinde Fischer und Frau Sibylle Funke (Universität Kassel) für die Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn Dr. Thomas Fuhrmann (Universität Kassel) sowie Herrn Dr. Holger Krohn und Herrn Dr. Bernd Wermeckes (Universität Duisburg) für interessante Diskussionen,

Frau Petra Diephaus (Universität Kassel) für die präparative Unterstützung bei einigen Synthesen,

Herrn Lothar Weissenborn (Universität Kassel) für orientierende Versuche zur Elektrolumineszenz einiger Materialien,

Herrn Dr. Rainer Bausch (Universität Kassel) für zahlreiche Diskussionen sowie Unterstützung bei der schriftlichen Abfassung dieser Arbeit,

den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Makromolekulare Chemie und Molekulare Materialien für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ganz besonders gilt mein Dank meinen Eltern, ohne die die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.