

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Christian Patze

aus Dortmund

Dezember 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2015

**Neue Materialien für organische Leuchtdioden:
Synthese, Charakterisierung und Anwendung**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz
Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

Für Oma Tine

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	2
2.1 Historische Entwicklung und Aufbau von OLEDs	2
2.2 Das Funktionsprinzip einer OLED	3
2.2.1 Injektion der Ladungsträger	3
2.2.2 Ladungstransport	4
2.2.3 Rekombination der Ladungsträgern	5
2.3 Leistungscharakterisierung von OLEDs	6
2.4 OLED-Materialien	7
2.4.1 Loch- und Elektrontransportmaterialien	7
2.4.2 Emitter	8
2.4.3 Matrixmaterialien	10
2.5 Dibenzofurofurane	13
2.6 Tetraphenylene	14
3. Zielsetzung	17
4. Ergebnisse und Diskussion	19
4.1 Dibenzofurofuran als neue Ladungstransporteinheit	19
4.1.1 Synthese des Grundkörpers und Kupplung mit Carbazol	19
4.1.2 Synthese weiterer symmetrischer Derivate	23
4.1.3 Synthese von unsymmetrischen Derivaten	25
4.1.4 Morphologische Eigenschaften	28
4.1.5 Optische Eigenschaften	29
4.1.6 Cyclovoltammetrie	32
4.1.7 Phosphoreszente organische Leuchtdioden	35
4.2 Tetraphenylene als neue Molekülarchitektur in OLEDs	37
4.2.1 Auswahl der Syntheseroute	37
4.2.2 Synthese der Biphenylene-Vorläufer	38

4.2.3	Dimerisierung	43
4.2.4	Morphologische Eigenschaften	47
4.2.5	Optische Eigenschaften	48
4.2.6	Cyclovoltammetrie	51
4.2.7	Phosphoreszente organische Leuchtdioden	53
4.2.8	Charakterisierung der Biphenylene	58
4.2.9	Organische Feldeffekttransistoren	59
4.3	TADF-Emitter für lösungsprozessierte OLEDs	60
4.3.1	Synthese der Emitter	60
4.3.2	Synthese der Matrixmaterialien	61
4.3.3	Charakterisierung der Emitter	62
4.3.4	Charakterisierung der Matrixmaterialien	64
4.3.5	Vorversuche zum Bau von OLEDs	66
5.	Zusammenfassung	67
5.1	Dibenzofurofurane	68
5.2	Tetraphenylene	69
5.3	TADF-Emitter für lösungsprozessierte OLEDs	71
5.4	Ausblick	72
6.	Experimenteller Teil / Experimental	75
6.1	General Remarks	75
6.2	Synthesis	77
7.	Literaturverzeichnis	111
8.	Anhang	115
8.1	Photophysikalische Messdaten	115
8.2	Cyclovoltammetrie	117
8.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	119
8.4	Thermogravimetrische Analyse	125
8.5	Kristallstrukturdaten	127
8.6	Relevante NMR-Spektren	131

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption	EIL	<i>Electron injection layer</i> (Elektroneninjektionsschicht)
aq.	<i>aqueous</i> (wässrig)	<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
a. u.	<i>Arbitrary unit</i> (willkürliche Einheit)	ETL	<i>Electron transport layer</i> (Elektronentransportschicht)
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen	FAB	<i>Fast atom bombardment</i>
Bu	Butyl	Fc	Ferrocen
calc.	<i>calculated</i> (berechnet)	Flrpic	Bis(2-(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C ²)iridium(III)-picolinat
CBP	4,4'-Bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl	GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i>
Cz	9-Carbazolyl	h	<i>Hour</i> (Stunde)
dba	Dibenzylidenaceton	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
DC	Dünnschichtchromatographie	HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
DCM	Dichlormethan	HRMS	<i>High resolution mass spectroscopy</i>
dest.	destilliert	HIL	<i>Hole injection layer</i> (Lochinjektionsschicht)
DFT	<i>Density functional theory</i> (Dichtefunktionaltheorie)	HTL	<i>Hole transport layer</i> (Lochtransportschicht)
DMF	Dimethylformamid	IP	Ionisationspotential
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (dynamische Differenzkalorimetrie)	IR	Infrarot
EA	Elektronenaffinität	Ir(ppy) ₃	<i>Facial-tris</i> (2-phenylpyridinato-N,C ²)iridium(III)
EE	Essigsäureethylester	ISC	<i>Intersystem crossing</i>
E _f	Fermienergie	ITO	<i>Indium tin oxide</i> (Indium-Zinn-Oxid)
EI	<i>Electron ionization</i>	Konz.	Konzentration
Elem. Anal.	Elementaranalyse	L	Leuchtdichte
Em	Emission	LED	<i>Light-emitting diode</i> (Leuchtdiode)
eq	<i>equivalents</i>		
EQE	<i>External quantum efficiency</i> (externe Quanteneffizienz)		
ESI	<i>Electrospray ionization</i>		

Abkürzungsverzeichnis

lm	Lumen	sog.	sogenannt(e,er)
Lsg.	Lösung	sp/sp ² /sp ³	sp/sp ² /sp ³ Hybridisierung
Lsgm.	Lösungsmittel	T ₁	erster angeregter Triplett-Zustand
LT	<i>Lifetime</i> (Lebensdauer eines Bauteils)	TADF	<i>Thermally activated delayed fluorescence</i> (thermisch angeregte, verzögerte Fluoreszenz)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	TBPI	1,3,5-(tris-(N-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzol
M	Molar	THF	Tetrahydrofuran
<i>m</i>	<i>meta</i>	TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
MP	<i>Melting point</i> (Schmelzpunkt)	TMS	Trimethylsilyl
Me	Methyl	UHPLC-MS	<i>Ultrahigh performance liquid chromatography mass spectrometry</i>
MeOH	Methanol	UV	Ultraviolett
min	Minute	Vis	<i>visible</i> (sichtbar)
MW	Mikrowelle	wt%	Gewichtsprozent
NICS	<i>Nucleus-independent chemical shift</i>	δ	chemische Verschiebung
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>	λ	Wellenlänge
norm.	normiert	ν	Wellenzahlen [cm ⁻¹]
<i>o</i>	<i>ortho</i>	τ	Lebenszeit
OFET	<i>Organic field-effect transistor</i> (organischer Feldeffekttransistor)	φ	Quantenausbeute
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i> (organische Leuchtdioden)	η _{intern}	interne Quanteneffizienz
<i>p</i>	<i>para</i>	η _{outcoupl}	Auskopplungseffizienz
PEDOT: PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen) und Polystyrolsulfonat	η _{extern}	externe Quanteneffizienz
PE	Petrolether		
Ph	Phenyl		
PMMA	Polymethylmethacrylat		
RT	Raumtemperatur		
S ₀ / S ₁	Singulett-Grundzustand / erster angeregter Singulett-Zustand		
s.o.	siehe oben		

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Materialien für organische Leuchtdioden (OLEDs) synthetisiert und charakterisiert. Im ersten Teil wurden Matrixmaterialien für blau phosphoreszente OLEDs hergestellt. Die wichtigsten Anforderungen an diese Verbindungen sind guter Ladungstransport, eine temperaturstabile amorphe Phase, sowie eine höhere Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ als die des verwendeten Emitters. Um dies bei blauen OLEDs zu erreichen, muss die Konjugation im Molekül beschränkt werden. Hierfür wurden zwei Ansätze verfolgt: Erstens die Untersuchung von Dibenzofurofuran als neues Molekülfragment mit einerseits ausgedehntem π -System und andererseits hoher (berechneter) Triplettenergie. Zweitens die Verwendung von Tetraphenylen als neuartige Molekülarchitektur zur Verknüpfung bekannter Ladungstransporteinheiten mit minimaler Konjugation untereinander. Dabei wurden alle Zielstrukturen mittels DFT-Rechnung auf ihre Eignung als Matrixmaterial untersucht und in der Folge Syntheserouten für vielversprechende Verbindungen entwickelt und durchgeführt.

Zunächst wurde die Synthese eines neuen, einfach zu funktionalisierenden Dibenzofurofuranbausteins im Multigrammaßstab optimiert. Dieser wurde zu insgesamt sieben neuen Dibenzofurofuran-Matrixmaterialien funktionalisiert, wobei eine unerwartet hohe Reaktivität des Grundkörpers gefunden wurde. Darüber hinaus wurden fünf neue Carbazol- bzw. Dibenzofuran-kondensierte Tetraphenylene durch Dimerisierung der entsprechenden Biphenylene hergestellt. Diese bisher unbekanntenen Verbindungen konnten in wenigen Schritten und guten Ausbeuten via Vollhardt-Cyclisierung aus einfachen Ausgangsmaterialien erhalten werden.

Alle Endprodukte wurden mittels UV/Vis-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Die wichtigsten Kenngrößen eines Matrixmaterials, Transportlevel (Ionisationspotential und Elektronenaffinität), Triplettenergie und Glasübergangstemperatur wurden so bestimmt. Fast alle Materialien zeigen eine hohe Glasübergangstemperatur von $T_g > 100^\circ\text{C}$, Transportlevel im Bereich gängiger OLED-Materialien und eine hohe Triplettenergie von $\Delta E(T_1-S_0) > 2.7 \text{ eV}$. Zuletzt wurden ausgewählte Materialien in OLEDs getestet, wobei mit einem Tetraphenylen-Derivat eine hohe externe Quantenausbeute von fast 13% erzielt wurde.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit ein bekannter Emitter synthetisch modifiziert um ihn in lösungsprozessierten OLEDs anwenden zu können. So wurden drei neue, sehr gut lösliche Emitter erhalten, welche thermisch angeregte, verzögerte Fluoreszenz (TADF) mit hoher Quantenausbeute ($\phi > 80\%$) und kurzer Fluoreszenzlebenszeit ($\tau > 4 \mu\text{s}$) zeigen. Für diese neue Emitterklasse wurden ebenfalls passende Matrixmaterialien entwickelt, synthetisiert und charakterisiert.

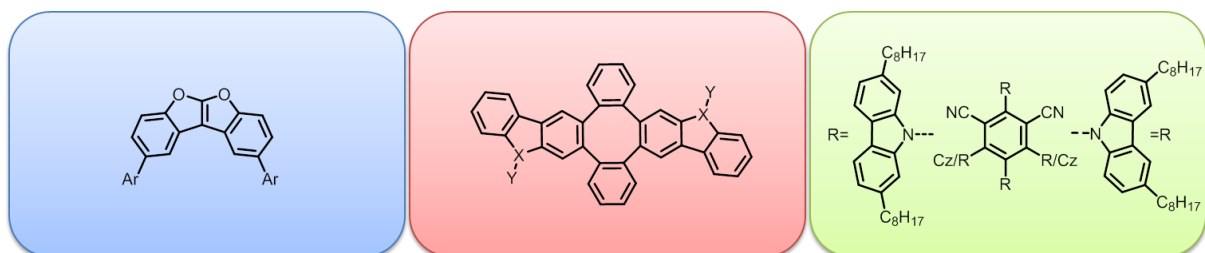


Abbildung 1 Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungsklassen. **Links:** Dibenzofurofurane und Tetraphenylene als Matrixmaterialien für blau phosphoreszente OLEDs. **Rechts:** Alkylierte Carbazolyldicyanobenzole als lösliche TADF-Emitter.

Short Summary

In this work, novel materials for organic light-emitting diodes (OLEDs) have been synthesized and characterized. In the first part, the development of new host materials for blue phosphorescent OLEDs is described. These compounds have to fulfill three major requirements: they should possess good charge-transport properties, a stable amorphous phase at operation temperature and, most importantly, their triplet energy $\Delta E(T_1-S_0)$ has to exceed the triplet energy of the emitter. Therefore the conjugated π -system has to be confined. Two different approaches have been pursued: First, the examination of dibenzofurofurans as a novel moiety with a large conjugated π -system, yet high (calculated) triplet energy. Secondly, tetraphenylene was used as a novel molecular design element to connect moieties known for their good charge-transporting properties with little conjugation between these fragments. The properties of all potential target molecules have first been predicted by DFT-calculations. For the most promising candidates, synthetic routes have been developed and executed.

In the course of this work, seven novel dibenzofurofuran-based host materials were synthesized, revealing a surprisingly high reactivity of this class of compounds. Furthermore, five new carbazole- and dibenzofuran-annulated tetraphenylenes have been obtained by dimerization of the corresponding biphenylenes.

All final products were characterized using UV/Vis-, fluorescence- and phosphorescence spectroscopy, cyclic voltammetry and differential scanning calorimetry. In this way, the most important parameters of a host material, transport levels (ionization potential, electron affinity), triplet energy and glass-transition temperature were determined. Almost all of the obtained compounds show a high glass-transition temperature of $T_g > 100^\circ\text{C}$, transport levels close to those of other common OLED materials and a high triplet energy of $\Delta E(T_1-S_0) > 2.7$ eV. The most promising candidates were applied in OLED devices, with one of the tetraphenylene derivatives showing an exceptionally high efficiency of almost 13%.

In the second part of this work, a known emitter was synthetically modified to enable its use in solution-processed OLEDs. Three new, highly soluble emitters have been obtained, showing thermally activated delayed fluorescence (TADF) with high luminescent quantum efficiencies ($\phi > 80\%$) and short excited-state lifetimes ($\tau > 4 \mu\text{s}$). Moreover, five new host materials for this class of emitters were synthesized and characterized.

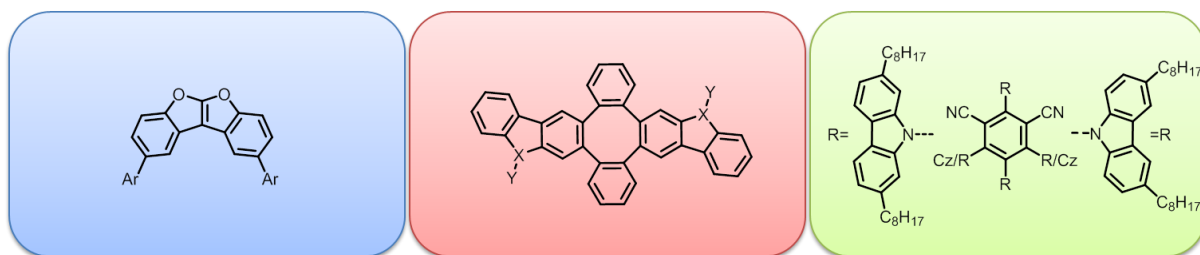


Figure 1: The classes of molecules examined in this work. **Left:** Dibenzofurofurans and tetraphenylenes as novel host materials for blue phosphorescent OLEDs. **Right:** Alkylated carbazolyl dicyanobenzenes as soluble TADF-emitters.

1. Einleitung

Die internationale Energie-Agentur der OECDⁱ schätzt in ihrem „World Energy Outlook 2012“, dass der globale Primärenergiebedarf bis 2035 um ein Drittel, der Bedarf an elektrischer Energie sogar um 70% auf 32.000 TWh ansteigen wird.^[1] Um eine nachhaltige Versorgung der Weltbevölkerung sicherzustellen, müssen daher nicht nur die erneuerbaren Energien weiter ausgebaut werden, sondern, insbesondere in der westlichen Welt der Energieverbrauch wesentlich gesenkt werden.

Ein substantieller Anteil der elektrischen Energie, wird für Beleuchtung verwendet: Laut einer Studie des U.S. Department of Energy, ist die Beleuchtung, nach der Heizung, mit 21% der zweitgrößte Energieverbraucher in gewerblich genutzten Gebäuden in den USA.^[2] Dies entspricht einem jährlichen Verbrauch von fast 400 TWh,^[2] oder der Energieproduktion von ca. 40 Atomkraftwerken.ⁱⁱ Dabei gehören die bisher zur Beleuchtung eingesetzten Technologien zu den inhärent ineffektivsten elektrischen Geräten überhaupt: Die vielfach nach wie vor eingesetzte, klassische Glühbirne, hat z.B. nur einen Wirkungsgrad von ca. 5%. Auch Leuchtstoffröhren erreichen nur einen Wirkungsgrad von ca. 20% und sind darüber hinaus durch das enthaltene Quecksilber ökologisch bedenklich.^[3] Leuchtdioden (LEDs), bei denen das Licht durch die Rekombination von negativen und positiven Ladungsträgern entsteht, können im Gegensatz dazu (theoretisch) interne Quantenausbeuten von annähernd 100% erreichen. So zeigen anorganische Leuchtdioden, also LEDs in denen die emittierende Schicht aus einem kristallinen, anorganischen Halbleiter besteht, schon heute doppelt so hohe Wirkungsgrade wie Leuchtstoffröhren.^[4] Da LEDs allerdings auf einkristallinen Halbleitern basieren, sind sie klein und daher immer Punktlichtquellen. Für die allgemeine Beleuchtung werden jedoch Flächenstrahler benötigt, die großflächig diffuses Licht erzeugen ohne zu blenden.

Leisten können dies *organische* Leuchtdioden (OLEDs), also LEDs welche größtenteils aus amorphen, organischen Halbleitermaterialien bestehen und deshalb prinzipiell nicht in ihrer Größe beschränkt sind. Bisher kommen OLEDs hauptsächlich in Displays zum Einsatz und sind dort seit einigen Jahren als kommerzielles Massenprodukt erhältlich. Bei OLEDs für Beleuchtungsanwendungen sind inzwischen einige wenige Produkte auf dem Markt (s. Abbildung 2), allerdings verhindern bisher sowohl geringe Effizienzen, als auch eine zu kurze Lebensdauer deren breitere Anwendung. Dabei haben OLEDs einige einzigartige Vorteile gegenüber anderen Beleuchtungstechniken: So können OLEDs auf Plastiksubstrate aufgebracht werden und ermöglichen somit die Herstellung von flexiblen, dünnen und besonders leichten Leuchtelementen. Da sich die Schichtdicken in einer OLED im Bereich weniger hundert Nanometer bewegen, können OLEDs im ausgeschalteten Zustand vollständig transparent sein. Gleichzeitig können sie prinzipiell sehr hohe Wirkungsgrade erreichen, sowie durch Flüssigphasen-Prozessierung extrem günstig und energiesparend gefertigt werden. Diese Eigenschaften eröffnen zahlreiche außergewöhnliche Anwendungsmöglichkeiten (s. Abbildung 2).

ⁱ OECD: Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung.

ⁱⁱ Bei einer durchschnittlichen Jahresproduktion eines Reaktorblocks von 10 TWh.

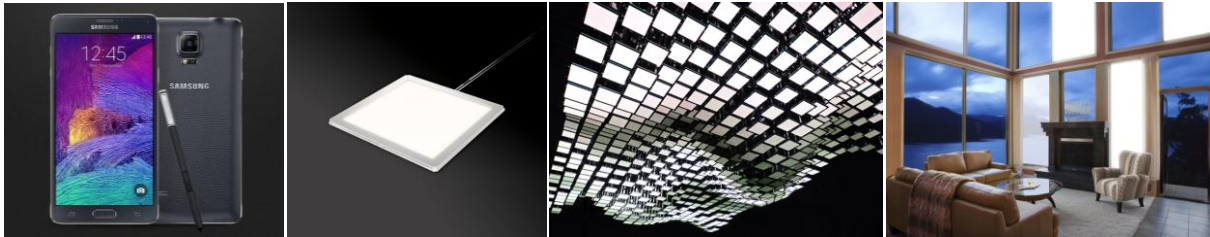


Abbildung 2 OLEDs in der Anwendung (von links nach rechts): „Galaxy Note 4“ von Samsung; „Lumiblade“ Brite FL300 und daraus bestehendes Lampensystem „LivingSculpture“ von Phillips; Designstudie „transparente OLED-Fenster“ von OSRAM.

2. Kenntnisstand

2.1 Historische Entwicklung und Aufbau von OLEDs

Das Phänomen der Elektrolumineszenz wurde zuerst 1953 von A. Bernanose und Mitarbeitern beschrieben, die beim Anlegen einer hohen Wechselspannung an einen Film von Acridinorange in Cellulose die Emission von Licht beobachteten.^[5] Auch M. Pope et al. beschrieben 1963 Elektrolumineszenz eines Anthracen-Einkristalls, allerdings war auch hier das Anlegen einer Hochspannung nötig.^[6] Das Phänomen blieb deshalb lange ohne Anwendung, bis C. W. Tang und S. A. VanSlyke 1987 das erste echte OLED-Bauteil, bestehend aus zwei Schichten kleiner Moleküle (TAPCⁱⁱⁱ und Alq₃^{iv}), mit einer Betriebsspannung von wenigen Volt veröffentlichten^[7] und damit intensive Forschung auf dem Gebiet auslösten. R. H. Friend und Mitarbeiter demonstrierten 1990 die erste lösungsprozessierte OLED, die auf einem einzigen, polymeren Halbleiter (Poly(phenylenvinyl)) beruhte.^[8] Einen Durchbruch bei der Effizienzsteigerung von OLEDs gelang S. R. Forrest und M. E. Thompson 1998 durch die Entwicklung phosphoreszenter Emitter.^[9]

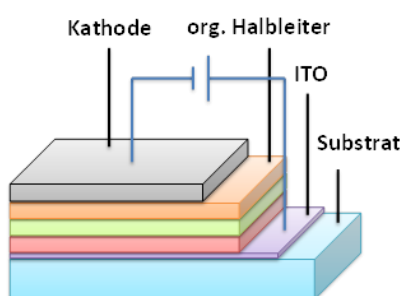


Abbildung 3 Schematischer Aufbau einer OLED

Der typische Aufbau einer OLED ist in Abbildung 3 dargestellt. Auf eine transparente Anode (häufig Indium-Zinn-Oxid, ITO) werden mehrere, wenige Nanometer dicke Schichten verschiedener organischer Halbleiter aufgebracht, gefolgt von einer Kathode aus einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit (z.B. Aluminium oder Calcium). Je nach Molekulargewicht können die organischen Halbleiter auf verschiedene Arten verarbeitet werden: Abscheidung aus der Gasphase oder Lösungsprozessierung. Kleine Moleküle werden meist im Hochvakuum thermisch verdampft und auf das entsprechende Substrat abgeschieden, während Polymere aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes nur aus Lösung aufgebracht werden können (z.B. Rotationsbeschichtung, Rakeln, Drucken).

Lösungsprozessierte OLEDs lassen sich zwar potentiell sehr günstig herstellen, haben aber im Vergleich zu vakuumprozessierten OLEDs noch geringere Effizienzen. Der Grund ist die schwierigere Herstellung mehrschichtiger OLEDs, aufgrund der ähnlichen Löslichkeit der einzelnen

ⁱⁱⁱ TAPC: 1,1'-Bis(4'-(N,N'-di(p-tolyl)aminophenyl)cyclohexan.

^{iv} Alq₃: Tris(8-hydroxychinolin)aluminium.

Schichten. Darüber hinaus sind die Lebenszeiten von lösungsprozessierten OLEDs meist wesentlich geringer, da die Materialien nicht in derselben hohen Reinheit wie kleine Moleküle erhalten werden können. Deshalb wird heute ein Großteil der kommerziellen OLEDs mittels Vakuumabscheidung hergestellt.

2.2 Das Funktionsprinzip einer OLED

Die Funktionsweise einer OLED lässt sich in drei Einzelschritte unterteilen: Injektion der Ladungsträger in den organischen Halbleiterfilm (1), Transport der Ladungsträger entlang des äußeren elektrischen Feldes (2) und schließlich Rekombination der verschiedenen Ladungsträger unter Emission von Licht (3).

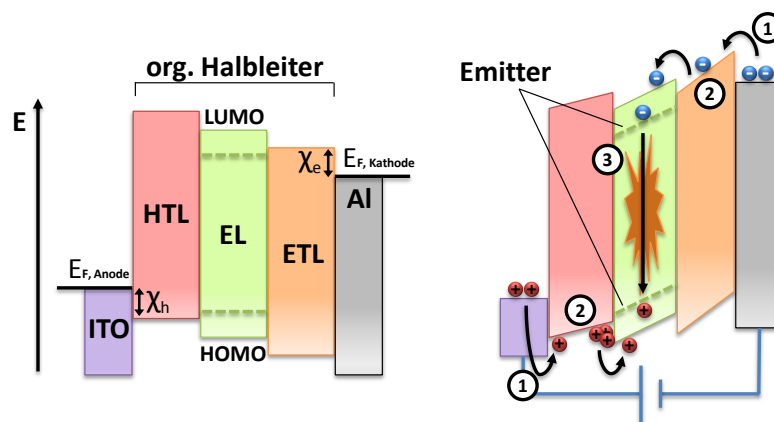


Abbildung 4 Links: Energiediagramm einer OLED. χ_h ist die Energiebarriere für die Injektion von Löchern, χ_e entsprechend für Elektronen. $E_{F, \text{Anode}}$ ist die Fermi-Energie des Anoden-, $E_{F, \text{Kathode}}$ die des Kathodenmaterials. HTL = Lochtransportschicht, ETL = Elektronentransportschicht, EL = Emissionsschicht. **Rechts:** Die Energieniveaus nach angelegten einer Spannung. (1) Injektion der Ladungsträger, (2) Ladungstransport, (3) Rekombination und Emission von Licht.

2.2.1 Injektion der Ladungsträger

Beim Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode werden die Ladungsträger von den Elektroden in den organischen Film injiziert. An der Anode wird das Halbleitermaterial oxidiert, dh. ein Elektron wird aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) eines Halbleitermoleküls auf die Anode übertragen. Zurück bleibt ein Radikalkation bzw. ein sogenanntes „Loch“. An der Kathode passiert der entgegengesetzte Vorgang: Ein Elektron wird in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Halbleiters injiziert und dieser somit zu einem Radikalanion („Elektron“) reduziert. Normalerweise besteht zwischen der Fermienergie der Elektroden und den entsprechenden Grenzorbitalen des Halbleiters eine Energiedifferenz, welche die Ladungsträger erst ab einer bestimmten Spannung durch Tunneln oder thermische Aktivierung überwinden können (χ_h und χ_e in Abbildung 4). Um die Betriebsspannung einer OLED möglichst niedrig zu halten, muss diese Energiedifferenz minimiert werden. Die Austrittsarbeiten typischer Kathodenmaterialien liegen allerdings im Bereich von 3.0 eV (Calcium) bis 4.3 eV (Aluminium) und damit wesentlich niedriger als das LUMO des Halbleiters. Um die Elektroneninjektion zu verbessern werden deshalb häufig dünne Schichten von Alkali- oder Erdalkalifluoriden, z.B. LiF zwischen Halbleiter und Kathode gebracht,

welche die Injektionsbarriere verringern (Elektroneninjectionsschicht, EIL). Für die Anode ist das nach wie vor am häufigsten verwendete Elektrodenmaterial Indium-Zinn-Oxid (ITO), da es bei hoher Transparenz im sichtbaren Bereich (> 90%) einen geringen Widerstand bietet (ca. 10 Ω/sq).^[10] Allerdings liegt die Austrittsarbeit von ITO mit 4.4-4.9 eV deutlich über dem HOMO der meisten OLED-Materialien, was zu einer hohen Energiebarriere für die Lochinjektion führt. Häufig wird deshalb auch hier eine dünne Schicht eines anderen Materials als Lochinjektionsschicht (HIL) verwendet. Am häufigsten ist hier eine Mischung aus positiv dotiertem Poly(3,4-ethylendioxythiophen) und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), welche mit einer Austrittsarbeit von 5.2 eV die Lochinjektion erleichtert.^[11]

Darüber hinaus wird bei modernen OLEDs meist nicht nur ein organischer Halbleiter verwendet, sondern mehrere Schichten verschiedener Materialien, deren Grenzorbitalenergien aufeinander und auf die Fermienergien der Elektroden abgestimmt sind. Hierdurch wird der Energieunterschied zwischen den Fermienergien der Elektroden und den Grenzorbitalen der Emitterschicht auf mehrere Energiestufen aufgeteilt und somit die Injektionsbarriere in den Film gesenkt. Die an die Anode angrenzende Schicht wird dabei als Lochtransportschicht (HTL), die an die Kathode grenzende als Elektronentransportschicht (ETL) bezeichnet. Häufig kann die Ladungsträgerinjektion noch weiter verbessert werden, wenn die an die Anode bzw. Kathode angrenzenden Halbleiterschichten zusätzlich mit starken Elektronenakzeptoren bzw. -donoren dotiert werden.^[12]

2.2.2 Ladungstransport

Die Energie der Grenzorbitale der einzelnen Moleküle eines amorphen organischen Halbleiters ist aufgrund der unterschiedlichen Umgebung einer (Normal-)Verteilung unterworfen. Der Ladungstransport in einer OLED erfolgt daher nicht, wie bei anorganischen LEDs in Leitungsbändern sondern ist ein Prozess von sukzessive aufeinanderfolgenden Redoxreaktionen. Ein an der Grenzfläche zur Kathode entstandenes Radikalanion reduziert also z.B. das nächste Neutramolekül usw. Beim Ladungstransport in OLEDs spricht man deshalb auch von thermisch aktivierten „Hüpfprozessen“ der Ladungsträger. Das Elektron wandert so entlang des elektrischen Feldes in Richtung Anode; Löcher entsprechend von der Anode in Richtung Kathode.

Aufgrund der Art des Ladungstransports ist die Effizienz und v.a. die Lebensdauer einer OLED extrem abhängig von der Anzahl an Fallenzuständen, also Molekülen von denen aufgrund ungünstiger Lage der Grenzorbitale kein Weitertransport der Ladung möglich ist. Auch bei größtmöglicher Reinheit der verwendeten Materialien ist die Anzahl von Fallenzuständen für Elektronen im Vergleich zu Löchern wesentlich größer. Dies hat zur Folge, dass die Mobilität von Löchern in organischen Halbleitermaterialien meist um mehrere Größenordnungen höher ist als die von Elektronen.^[13] Dies kann wiederum dazu führen, dass sich die Rekombinationszone an die Grenzfläche zur Kathode verschiebt, was zu großen Effizienzverlusten durch verminderte Rekombination und Exzitonenauslöschung (Quenching) führt. Auch hier kann sich die Verwendung eines OLED-Schichtstapels aus mehreren organischen Halbleitern positiv auswirken: Auf diese Weise sammeln sich die Löcher an den Grenzflächen *zwischen* den Halbleiterschichten an und führen so dazu, dass das elektrische Feld in der Elektronentransportschicht (ETL) größer, in der Lochtransportschicht (HTL) kleiner wird. Dadurch wird die Elektroneninjektion verbessert und die Asymmetrie der Ladungsträgerdichten verringert.^[14]

2.2.3 Rekombination der Ladungsträgern

Die Rekombination von Ladungsträgern in einer OLED beruht auf der Coulomb-Anziehung von Elektronen und Löchern. Sobald die Energie dieser Wechselwirkung größer ist als die thermische Energie, bildet das Elektron-Loch-Paar ein Exziton. Dabei ist die Wechselwirkung der Spins der Ladungsträger anfangs so gering, dass die beiden möglichen Spinzustände des Exzitons – Singulett- und Triplettzustand – zunächst noch entartet sind. Da der Triplettzustand wiederum aus drei entarteten Zuständen besteht, ist die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Triplett-Exzitons 75%, für ein Singulett-Exziton 25%. Sind Elektron und Loch schließlich auf ein und demselben Molekül lokalisiert, kann dieses unter Aussenden von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand S_0 relaxieren. Befindet sich das Molekül allerdings im ersten angeregten Triplettzustand T_1 , ist der Übergang in den Grundzustand S_0 bei rein organischen (Farbstoff-)Molekülen spinverboten. Die Rate des strahlenden $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs ist deshalb sehr klein und die Relaxation erfolgt in der Regel nicht-strahlend.^[15] Bei solchen Emittersystemen können also nur 25% der gebildeten Exzitonen zur Lichterzeugung genutzt werden und die interne Quantenausbeute ist dementsprechend auf maximal 25% reduziert.

Bei metallorganischen Emittlern führen hingegen Schweratome (z.B. Iridium, Ruthenium, Platin) zu einer starken Spin-Bahn-Kopplung und damit zu einer Aufweichung des Spinverbots. Der $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang wird so spinerlaubt und strahlend. Darüber hinaus, wird das Intersystem Crossing (ISC) vom S_1 in den T_1 -Zustand stark beschleunigt, so dass bei diesen Emittlern auch bei Raumtemperatur ausschließlich Phosphoreszenz beobachtet wird. Auf diese Weise können bis zu 100% der gebildeten Exzitonen „abgeerntet“ werden.

Die Lebenszeit der Triplett-Exziton ist allerdings nach wie vor wesentlich länger als die von Singulett-Exzitonen (μs vs. ns). Deshalb können sie in der OLED wesentlich weiter diffundieren als Singulett-Exzitonen, was die Wahrscheinlichkeit für Quenching-Prozesse (Konzentrationsquenching, Triplett-Triplett-Annihilation) stark erhöht. Um dies zu verhindern, werden phosphoreszente Emmitter immer in eine Matrix dotiert. Je nach relativer energetischer Lage der Grenzorbitale von Matrix und Emitter gibt es verschiedene Szenarien für die Generierung von Emitter-Exzitonen: Fungiert der Emitter in der Matrix für Elektronen oder Löcher als Fallenzustand, findet die Rekombination der Ladungsträger in der Regel direkt auf dem Emitter statt. Sind die Transportlevel von Matrix und Emitter allerdings relativ ähnlich, rekombinieren die Ladungsträger mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einem Matrixmolekül. Singulett-Exzitonen können dann strahlungslos via weitreichenden Förster-Transfer auf den Emitter übertragen werden. Hierfür ist allerdings ein spektraler Überlapp der Emission der Matrix mit der Absorption des Emitters nötig. Triplett-Exzitonen können nur mittels direktem Elektronenaustausch mit entsprechend kurzer Reichweite, z.B. Dexter-Transfer, übertragen werden.

2.3 Leistungscharakterisierung von OLEDs

Die externe Quanteneffizienz η_{extern} oder EQE (*external quantum efficiency*) ist die wichtigste Kennzahl bei der Charakterisierung von OLEDs. Sie beschreibt die Anzahl tatsächlich ausgestrahlter Photonen pro injiziertem Elektron. Sie setzt sich zusammen aus der internen Quanteneffizienz η_{intern} und der Auskopplungseffizienz η_{outcoupl} :

$$\eta_{\text{extern}} = \eta_{\text{intern}} * \eta_{\text{outcoupl}}$$

Die interne Quanteneffizienz ist wiederum abhängig von der Quantenausbeute des Emitters, der Art des Emitters (fluoreszenter oder phosphoreszenter Emitter) und der Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgerrekombination. Die Auskopplungseffizienz, also der Bruchteil der erzeugten Photonen, der die OLED tatsächlich verlässt, ist hingegen im Wesentlichen von den Brechungsindizes der Halbleitermaterialien und v.a. des Substrates abhängig. Aufgrund von Totalreflektionen und Wellenleiteffekten beträgt die Auskopplungseffizienz einer OLED normalerweise nur ca. 20%.^[16]

Eine anwendungsbezogenere Darstellung der Effizienz von OLEDs ist die Stromeffizienz η_{SE} , angegeben in Candela pro Ampere (cd/A) und die Lichtausbeute η_{LA} , angegeben in Lumen pro Watt (lm/W). Die Helligkeit oder Leuchtdichte wird in Candela pro Quadratmeter (cd/m²) angegeben. Dabei ist zu beachten, dass der Lichtstrom ϕ in Lumen mit der Empfindlichkeit des menschlichen Auges gewichtet ist. Die Lichtstärke I in Candela ist der Anteil des Lichtstroms der innerhalb eines bestimmten Raumwinkels emittiert wird. Für einen Lambert-Strahler^v gilt deshalb:

$$\eta_{\text{LA}} = \eta_{\text{SE}} * \left(\frac{\pi}{U(V)}\right)$$

Mit grünen OLEDs wurden bereits externe Quanteneffizienzen von annähernd 20% erzielt,^[17] was auf eine interne Quanteneffizienz von fast 100% schließen lässt. Durch verbesserte Lichtauskopplung wurden mit weißen OLEDs sogar Lichtströme von 90 lm/W, und damit eine höhere Effizienz als bei Neonröhren (ca. 60-70 lm/W) erreicht. Das weiße Licht wird in diesen OLEDs normalerweise aus den drei Primärfarben Rot, Grün und Blau erzeugt. Dies geschieht durch die Verwendung von drei Emissionsschichten mit je einem roten, grünen und blauen Emitter. Da die heute bekannten, hocheffizienten Blauemitter allerdings größtenteils ein eher grünliches Blau erzeugen, ist das Weiß dieser OLEDs meist relativ warm (=gelblich).

Als Lebensdauer einer OLED wird meist die mittlere Betriebszeit angegeben, nach der die Leuchtdichte auf 50% des Anfangswertes abgesunken ist (LT50). Dieser Wert ist allerdings immer von der Anfangsleuchtdichte abhängig. Um die Lebensdauer schnell bestimmen zu können, werden meist mehrere Messungen mit hohen Anfangsleuchtdichten durchgeführt und das Ergebnis auf einen Wert von 1000 cd/m² umgerechnet nach:

$$LT \times L_0^n = \textit{konstant},$$

wobei LT die Lebensdauer bei einer Anfangsleuchtdichte L_0 und n der für das Bauteil spezifische sog. „acceleration coefficient“ ist.^[18] Rote und grüne OLEDs erreichen heute schon Lebensdauern von 50.000 bzw. 250.000 h (bei 1000 cd/m²), während blaue OLEDs bisher nur ca. 20.000 h erreichen.^[19]

^v Ein ideale diffuse Lichtquelle, bei der gilt: $L(\theta) \sim \cos(\theta)$, wobei $L(\theta)$ die Leuchtdichte und θ der Betrachtungswinkel sind.

Ein Grund hierfür ist die große Energie des blauen Lichts, welche bei tiefblauen OLEDs ($\lambda_{\text{max}} = 420 - 440 \text{ nm} \triangleq E = 270 - 285 \text{ kJ/mol}$) bereits wenig unterhalb der mittleren Bindungsenergie einer C-N-Einfachbindung ($E_B = 295 \text{ kJ/mol}$) liegt. Eine der größten Herausforderungen auf dem Forschungsgebiet OLEDs bleibt deshalb nach wie vor die Entwicklung eines langzeitstabilen und gleichzeitig hocheffizienten tiefblauen Emittersystems.

2.4 OLED-Materialien

Mit Ausnahme der Dotanten, ist die Hauptaufgabe aller OLED-Materialien der Ladungstransport. Dieser verläuft in organischen Molekülen über die delokalisierten π -Elektronen. Deshalb sollte das konjugierte System in OLED-Materialien möglichst ausgeprägt sein. Darüber hinaus zeigen unveröffentlichte Erfahrungen der BASF, dass bereits einzelne sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome in OLED-Materialien zu einer verstärkten Degradation führen und somit die Bauteillebenszeiten deutlich reduzieren.

Die zweite wesentliche Anforderung an OLED-Materialien ist die Fähigkeit homogene amorphe Filme auszubilden und über den gesamten Betriebstemperaturbereich morphologisch stabil zu sein (Glasübergangstemperatur $T_g > 100^\circ\text{C}$). Gerade kleine, stark ungesättigte Moleküle neigen jedoch zur Kristallisation. Deshalb werden nicht-planare Molekülarchitekturen verwendet, die starke Aggregation der konjugierten Molekülteile („ π -Stacking“) verhindern sollen, z.B. Spirofluorene, Triarylamine oder Tetraarylsilane.^[20] Um die Injektionsbarrieren in angrenzende Schichten und damit die Betriebsspannung der OLED niedrig zu halten, müssen die Transportlevel der Materialien immer auf die der angrenzenden Schichten abgestimmt werden (s. o.).

Materialien, welche durch Vakuumprozessierung hergestellt werden, sind dabei je nach Molekulargewicht großen thermischen Belastungen ausgesetzt und müssen auch über eine hohe thermische Stabilität verfügen.

2.4.1 Loch- und Elektrontransportmaterialien

Lochtransportmaterialien müssen neben den obigen Anforderungen über ein kleines Ionisationspotential verfügen um die Ladungsträgerinjektion aus der Anode zu vereinfachen. Häufig kommen deshalb elektronenreiche Verbindungen wie Carbazole und Triarylamine zum Einsatz. Elektronentransporter zeigen dementsprechend eine vergleichsweise große Elektronenaffinität, welche die Elektroneninjektion aus der Kathode erleichtert. Die Materialien basieren deshalb häufig auf elektronenarmen Heterozyklen wie Pyridin, Imidazol und Pyrazin. Darüber hinaus wird nach wie vor häufig Alq_3 als Elektronentransportmaterial verwendet. Idealerweise fungieren Lochtransportmaterialien durch eine kleine Elektronenaffinität gleichzeitig als Elektronenblocker sowie Elektronentransportmaterialien entsprechend durch ein großes Ionisationspotential als Lochblocker. Auf diese Weise kann verhindert werden, dass Ladungsträger außerhalb der Emissionsschicht rekombinieren bzw. an der jeweils anderen Elektrode entladen werden.

Darüber hinaus sollten die Ladungstransportmaterialien idealerweise eine höhere Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ als die Materialien in der Emissionsschicht haben und somit als Exzitonenblocker fungieren.

Die vergleichsweise langlebigen Triplettexzitonen könnten sonst, aufgrund ihrer weitreichenden Diffusion, an angrenzende Schichten niedrigerer Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ ausgelöscht werden. Abbildung 5 zeigt beispielhaft einige häufig verwendete Ladungstransportmaterialien:

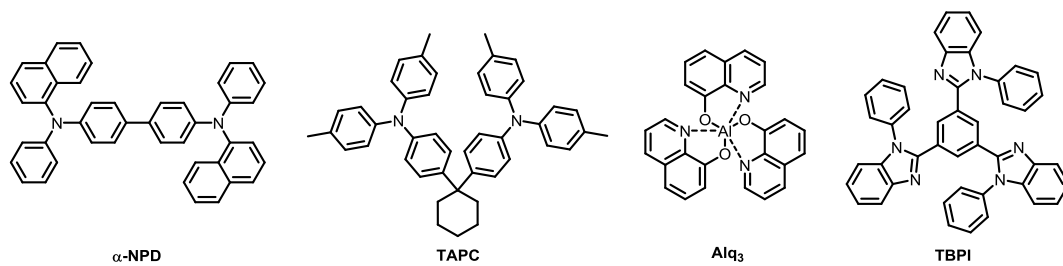


Abbildung 5 Von links nach rechts: Lochtransportmaterialien N,N'-Di(naphtha-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidin (α -NPD) und 1,1'-Bis(4'-(N,N'-di(p-tolyl)aminophenyl)cyclohexan (**TAPC**), Elektronentransportmaterialien Tris(8-hydroxychinolin)aluminium (**Alq₃**) und 1,3,5-(tris-(N-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzol (**TPBI**).

2.4.2 Emitter

➤ „Triplett-Harvesting“

In modernen OLEDs kommen, aufgrund der wesentlich höheren Effizienz durch Ausnutzung der Triplett-Exzitonen, fast nur noch phosphoreszente Emitter zum Einsatz. Neben einer hohen Quantenausbeute ist dabei vor allem die Triplett-Lebenszeit von Bedeutung. Längere Lebenszeiten führen zu einer höheren Konzentration von Exzitonen im Bauteil, was wiederum zu vermehrter Auslöschung durch Triplet-Triplet-Annihilation führt. Dabei kombinieren zwei Triplettexzitonen zu einem höher angeregten Singulett-Exziton. Dieses wird zwar wieder in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 relaxieren (Internal conversion, IC) und kann somit nach Intersystem Crossing (ISC) in den T_1 -Zustand Phosphoreszenz zeigen, die Gesamtzahl an Exzitonen wird so allerdings wesentlich reduziert. Besonders bei hohen Leuchtstärken kommt es dann zu einer Abnahme der Effizienz, die auch als „roll-off“ bezeichnet wird. Bei den ersten phosphoreszenten Emitttern wie z.B. PtOEt von Forrest und Thompson^[9] war der zur Emission führende Übergang auf dem Ligand lokalisiert. Dementsprechend war die Auswirkung des Schweratomeffekts und damit die Spin-Bahn-Kopplung gering und die Triplett-Lebenszeit hoch (91 μ s).^[21] Eine wesentliche Verbesserung gelang durch die Verwendung von cyclometallierten Iridiumkomplexen, bei denen der emissive Übergang einen starken „metal-to-ligand charge-transfer“ (MLCT) Charakter hat. Durch die stärkere Spin-Bahn-Kopplung konnten so die Triplett-Lebenszeiten deutlich gesenkt werden (z.B. Ir(ppy)₃: $\tau = 2 \mu$ s).^[22] Heute sind effiziente Triplettmitter für fast das gesamte sichtbare Spektrum verfügbar, z.B. das rote Bis(1-phenylisoquinolino-N,C²)iridium(acetylacetonat) ((piq)₂Ir(acac)),^[23] das grüne *Facial*-tris(2-phenylpyridinato-N,C²)iridium(III) (Ir(ppy)₃),^[24] sowie das grünlich-blaue Bis(2-(4,6-difluorphenyl)-pyridinato-N,C²)iridium(III)picolinat (Flrpic).^[25]

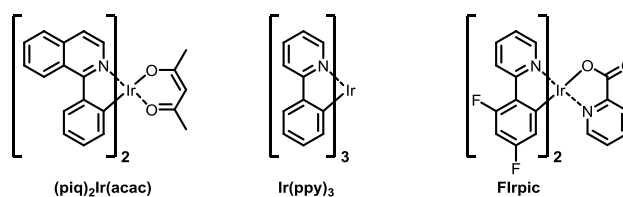


Abbildung 6 Bekannte Triplettmitter von links nach rechts: ((piq)₂Ir(acac)), Ir(ppy)₃ und Flrpic.

➤ „Singlet-Harvesting“

Während bei konventionellen organischen (Farbstoff-)Molekülen der energetische Abstand zwischen dem ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand ca. 0.5-1.0 eV beträgt, kann diese Energiedifferenz durch geschicktes Moleküldesign in bestimmten Fällen auf weniger als 100 meV reduziert werden. Voraussetzung hierfür ist die strikte räumliche Trennung von HOMO und LUMO in diesen Molekülen. Hieraus resultiert allerdings ein starker Charge-Transfer-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs und somit normalerweise eine relativ niedrige Quantenausbeute. Die Herausforderung ist hier deshalb die Schaffung einer möglichst rigiden Molekülarchitektur bei welcher die sterische Relaxation des S_1 -Zustandes minimiert und so die Rate des strahlenden S_1 - S_0 -Übergangs maximiert wird. Auf diese Weise können die Triplettexzitonen durch thermische Anregung in Singulett-Exzitonen übergehen (reverse intersystem crossing, RISC). Diese können dann, mit einer zeitlichen Verzögerung von einigen Mikrosekunden zur spontanen Emission, ebenfalls strahlend relaxieren. Man bezeichnet diese Art der Emission deshalb als thermisch angeregte, verzögerte Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF). Auf diese Weise lassen sich, wie bei den phosphoreszenten Emittlern, 100% der Exzitonen zur Lichterzeugung nutzen („singlet harvesting“).

Adachi et al. demonstrierten 2008 das erste Mal eine Klasse rein organischer Emittler, die diese Eigenschaft zeigt.^[26] Bei diesen Carbazolyldicyanobenzol-Derivaten, ist das HOMO fast ausschließlich auf den Carbazolgruppen, das LUMO auf dem Dicyanobenzolkern lokalisiert. Durch die sterische Überfrachtung mit bis zu vier Carbazolgruppen konnten hohe Quantenausbeuten von >90% sowie kurze Fluoreszenzlebenszeiten um 5 μ s realisiert werden. Yersin et al. zeigten thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz an Kupfer (I)-Komplexen, bei denen das HOMO hauptsächlich auf dem Kupferkern und das LUMO auf dem Liganden lokalisiert ist.^[27] Hier konnten Quantenausbeuten von >90% und Fluoreszenzlebenszeiten unter 20 μ s erreicht werden.^[28]

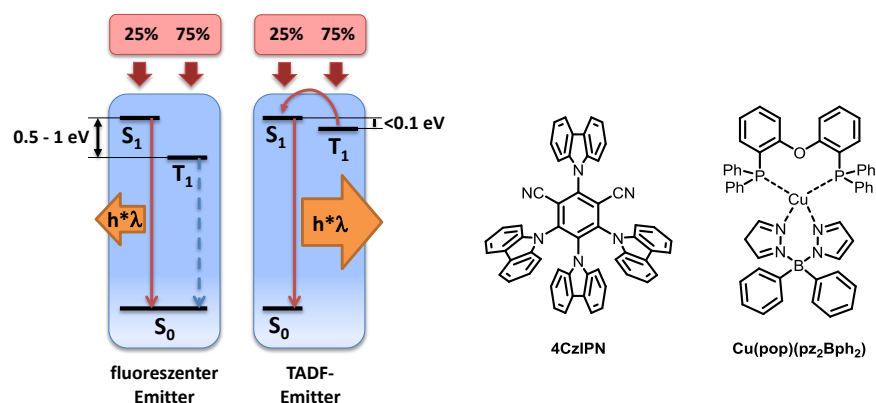


Abbildung 7 Links: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse und Abläufe in fluoreszenten und TADF-Emittern, **Rechts:** TADF-Emitter 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol (**4CzIPN**) und **Cu(pop)(pz₂Bph₂)**^[28] (pop = Bis(2-(diphenylphosphanyl)phenyl)ether), pz₂Bph₂ = Bis(pyrazol-1-yl)-biphenyl-borat).

2.4.3 Matrixmaterialien

Für Matrixmaterialien gelten prinzipiell die gleichen Anforderungen wie für Transportmaterialien. Die wichtigste Voraussetzung ist allerdings eine ausreichend hohe Bandlücke und Triplettenergie. Nur wenn beide Energieabstände bei der Matrix größer sind als beim Emitter, werden alle Exzitonen nach Rekombination auf der Matrix auf den Emitter übertragen. Dabei ist zu beachten, dass der energetische Abstand von S_1 und T_1 bei Emitter und Matrixmaterial durchaus unterschiedlich sein kann. Während die Grenzorbitale bei denen als Emitter eingesetzten Übergangsmetallkomplexen meist räumlich stark getrennt sind, was in einem relativ kleinen Abstand von S_1 und T_1 resultiert, sind sie bei den rein organischen Matrixmaterialien meist eher homogen über das Molekül verteilt. Dies führt zu einem relativ großen energetischen Abstand dieser Zustände und kann in der Folge bedeuten, dass die optische Bandlücke ($\Delta E(S_1-S_0)$) der Matrix zwar größer als beim Emitter ist, die Triplettenergie ($\Delta E(T_1-S_0)$) allerdings kleiner. Dies wiederum führt dazu, dass zwar alle Singulett-Exzitonen durch den Emitter in Triplett-Exzitonen überführt werden, diese dann aber teilweise wieder auf die Matrix rückübertragen werden. Da eine Strahlende Relaxation von Triplettexzitonen in Matrixmaterialien spinverboten ist, geht somit ein Teil der Exzitonen für die Lichterzeugung verloren.

Besonders schwierig zu erfüllen ist die Anforderung an die Triplettenergie der Matrix bei tiefblauen Emittlern ($\Delta E(T_1-S_0) > 2.8$ eV). Hier muss die Triplettenergie der Matrix mindestens 2.9 eV betragen um die Exzitonen auf den Emitter zu übertragen. Dies bedeutet für die Architektur solcher Moleküle, dass die Konjugation stark begrenzt werden muss. Dies gilt insbesondere, wenn, wie bei ambipolaren Matrixmaterialien, in einem Molekül elektronenreiche und -arme Gruppen vereint sind. Die Ambipolarität soll dabei einen gleichermaßen guten Ladungstransport für Löcher *und* Elektronen gewährleisten, um ausgeglichene Ladungsträgerdichten in der Emissionsschicht zu erreichen. Hierzu werden meist elektronenreiche Triarylamine und Carbazole mit elektronenarmen Heterozyklen oder Phosphinoxiden kombiniert. Konjugation zwischen diesen Molekülteilen würde zu einer stark abgesenkten Triplettenergie führen.

In der Konsequenz bedeutet dies, dass bei Matrixmaterialien für tiefblaue, phosphoreszente Emitter maximal zwei Benzolringe in guter Konjugation stehen dürfen ($\Delta E_{\text{Biphenyl}}(T_1-S_0) = 2.83$ eV).^[29] Um trotzdem eine ausreichende Molekülgröße zu erhalten und damit einen guten Ladungstransport sowie eine hohe Glasübergangstemperatur zu ermöglichen, werden verschiedene Molekülarchitekturen angewandt, die die Konjugation einschränken.

➤ *meta*-Verknüpfung

Da die Elektronendichte in *meta*-Position eines Benzolrings am geringsten ist, ist die Konjugation über ein solches Motiv relativ gering. So ist die Triplettenergie von *meta*-Terphenyl mit 2.82 eV genauso groß wie die von Biphenyl, während die Triplettenergie von *ortho*- und *para*-Terphenyl (2.67 eV bzw. 2.55 eV) wesentlich geringer ist. Schrögel et al. nutzten dies, um die Triplettenergie des bekannten, ambipolaren^[30] Matrixmaterials CBP zu steigern.^[31] Während CBP eine Triplettenergie von 2.58 eV aufweist und deshalb lediglich als Matrixmaterial für rote und grüne Emitter fungieren kann, zeigt das entsprechend *meta*-verknüpfte Derivat mCBP eine Triplettenergie von 2.98 eV. So konnten auch mit tiefblauen Emittlern sehr gute Effizienzen erhalten werden.^[31]

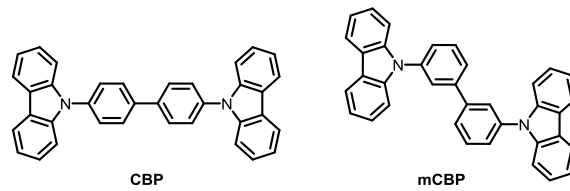


Abbildung 8 Links: 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (**CBP**), **Rechts:** 3,3'-Bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (**mCBP**).

➤ Torsion

Eine weitere Möglichkeit die Konjugation im Molekül zu beschränken, ist das Erzwingen einer Torsion zwischen eigentlich planaren Molekülteilen. Tokito et al. konnten durch das Einführen zweier Methylgruppen in CBP die Konjugation über den Biphenylbaustein wesentlich reduzieren und damit die Triplettenergie von 2.58 eV auf 3.0 eV steigern.^[32] Hierbei ist allerdings zu beachten, dass sich das Einführen von sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen u. U. negativ auf die Lebensdauer des Bauteils auswirken kann (s. 2.4.3). Takizawa et al. verwenden hingegen bei ihren ambipolaren TPBI-Derivaten lediglich die gezielte sterische Überfrachtung eines Moleküls zum Erzwingen einer Torsion.^[33]

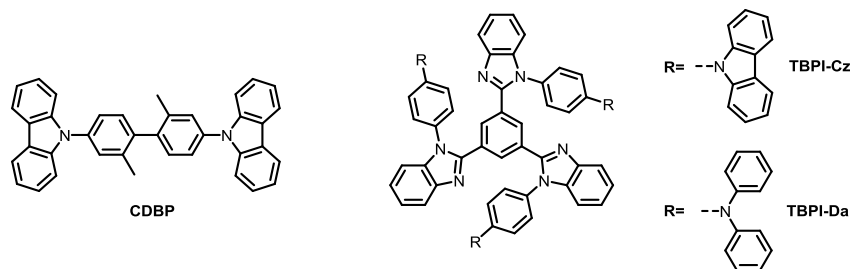


Abbildung 9 Links: 4,4'-bis(carbazol-9-yl)-2,2'-dimethyl-biphenyl (**CDBP**), **Rechts:** 1,3,5-Tris[N-(4-carbazolylphenyl)benzimidazol-2-yl]benzol (**TBPI-Cz**), 1,3,5-Tris[N-(4-diphenylaminophenyl)benzimidazol-2-yl]benzol (**TPBI-Da**)

➤ sp^3 -Zentren

Die einfachste Form der Konjugationsbeschränkung ist das Einführen von sp^3 -Zentren in das Molekül. He et al verbesserten die Morphologie und steigerten die Triplettenergie von CBP auf ca. 3.00 eV durch das Unterbrechen der Konjugation mit Cyclohexyl-, Methyl- oder Sauerstoffgruppen.^[34] Neben den negativen Auswirkungen auf die Bauteillebenszeit führt diese vollständige Unterbrechung der Konjugation allerdings auch zu einer erheblichen Verschlechterung der Ladungstransporteigenschaften.

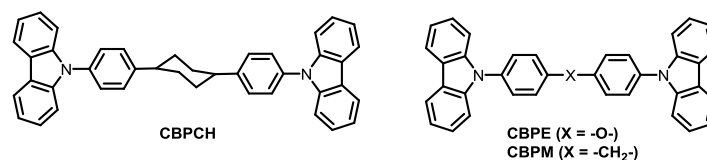


Abbildung 10 Links: 1,4-Bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)cyclohexan (**CBPCH**), **Rechts:** Bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)ether (**CBPE**), Bis(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)methan (**CBPM**).

Ein weiteres Beispiel für diese Methode sind die Klasse der „Ultrahigh Energy Gap Hosts“ (UGH) von Ren et al. Die Materialien auf Basis von Tetraarylsilanen zeigen optische Bandlücken von 4.5 - 5.0 eV und Triplettenergien von 3.5 eV. Aufgrund des extrem tief liegenden HOMOs von -7.1 eV ist die Lochinjektion in diese Materialien schwierig und der Ladungstransport verläuft in erster Linie über den Emitter. Trotzdem konnten mit diesen „inerten“ Matrixmaterialien tiefblaue OLEDs mit externen Quanteneffizienzen von annähernd 10% erhalten werden.

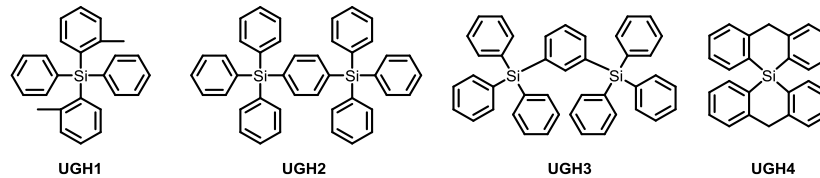


Abbildung 11 „Ultrahigh Energy Gap Hosts“: Diphenyldi(*o*-tolyl)silan (**UGH1**), *p*-bis(triphenylsilyl)benzol (**UGH2**), *m*-bis(triphenylsilyl)benzol (**UGH3**), and 9,9'-spirobisilaanthracen (**UGH4**).

Der Vorteil der Triphenylsilylgruppen ist ihre große, raumfüllende Struktur bei gleichzeitig hoher Triplettenergie. Sie werden deshalb häufig verwendet um die morphologischen Eigenschaften von planaren, eher zur Kristallisation neigenden Verbindungen zu verbessern. Wu et al. konnten durch Einführen einer Triphenylsilylgruppe in mCP bei gleichbleibend hoher Triplettenergie von 2.9 eV die Glasübergangstemperatur von 55°C auf über 100°C steigern.^[35]

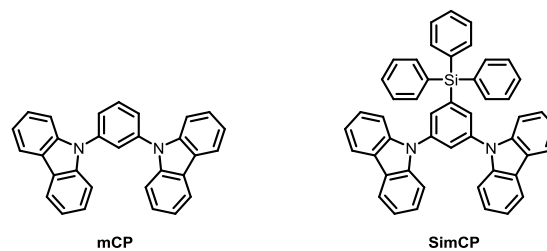


Abbildung 12 Strukturen von *N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzol (**mCP**) und 3,5-di(*N*-carbazolyl)tetraphenylsilane (**SimCP**).

Weitere Struktur motive die aufgrund einer raumfüllenden Struktur bei gleichzeitiger Minimierung der Konjugation häufig Anwendung in Matrixmaterialien finden, sind Trypticene sowie (Spiro-)fluorene. Chou et al. entwickelten Arylamin-substituierte Trypticen-Derivate mit hohen Triplettenergien (2.9 - 3.0 eV) und hohen Glasübergangstemperaturen (178 – 238°C).^[36] Shih et al. konnten aus Fluorenon und *N*-Phenylcarbazol erstaunlich einfach Spirofluoren-artige Carbazolhybride erhalten, welche ebenfalls hohe Glasübergangstemperaturen (108 – 231°C), sowie relativ hohe Triplettenergien von 2.88 eV zeigten.^[37]

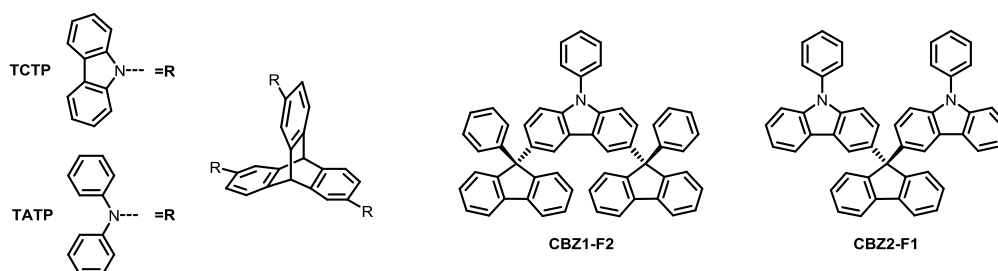


Abbildung 13 Strukturen von 2,6,14-Triscarbazolyltriptycen (**TCTP**), 2,6,14-Tris-(diphenylamino)triptycen (**TATP**), 9-Phenyl-3,6-bis(9-phenylfluoren-9-yl)carbazol (**CB30-F2**) und 9,9-Bis(9-phenylcarbazol-3-yl)fluoren (**CB31-F1**).

2.5 Dibenzofurofurane

Dibenzofuran ist aufgrund seiner hohen Triplettenergie von 3.1 eV,^[38] sowie seinen im Gegensatz zu Triarylaminen relativ guten Elektrontransporteigenschaften ein häufig verwendeter Baustein in Matrixmaterialien für tiefblaue OLEDs.^[31,39,40] Benzofuro(2,3-b)benzofurane (oder kurz Dibenzofurofurane) versprechen aufgrund des größeren konjugierten Systems noch bessere Ladungstransporteigenschaften. Trotzdem sagen DFT-Rechnungen für die Derivate hohe Triplettenergien von >3.0 eV voraus. Sie sollen deshalb als neuartiger Baustein mit bekannten, eher lochtransportierenden Einheiten wie Carbazol zu neuen, ambipolaren Matrixmaterialien verknüpft und ihre Leistungsfähigkeit in der OLED getestet werden.

Derivate des Dibenzofurofurans wurden zuerst 1958 von Riemschneider et al. erhalten.^[41] Die Synthese ging dabei von den entsprechenden Anisolen aus, welche mit Chloralhydrat sauer zu den 2,2'-(2,2,2-Trichloroethan-1,1-diyl)bis(methoxybenzol)en kondensiert wurden. Nach Demethylierung wurden diese in methanolischer Kalilauge zu den entsprechenden Dibenzofurofuranen geschlossen. Die Ausbeuten sind allerdings je nach Substituenten sehr gering (<5%).

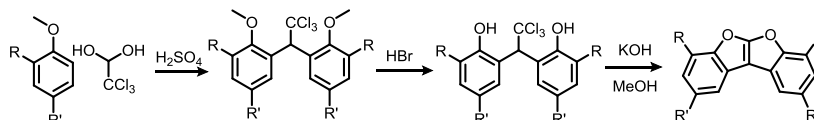


Abbildung 14 Synthese der Dibenzofurofurane nach Riemschneider.

Coxworth demonstrierte 1968 eine einfache Synthese zu den 5a,10b-Dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuranen durch die saure Kondensation von Glyoxal und den entsprechenden Phenolen mit Ausbeuten zwischen 25 und 60%.^[42] Nanbu et al. gelang es dann 1975, die elektronenreichen Derivate dieser Verbindungsklasse durch Bromierung und Eliminierung in die entsprechenden Dibenzofurofurane zu überführen.^[43]

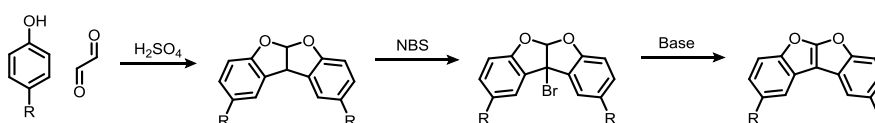


Abbildung 15 Synthese der Dibenzofurane nach Coxworth und Nanbu.

Celirci et al. (1990) und Tolmach et al. (1989) demonstrierten alternative Routen zu den Dihydrodibenzofurofuranen durch reduktive Kupplung von Salicylaldehyden mittels Titan(III)-chlorid bzw. elektrochemische reduktive Kupplung.^[44,45] Auf diese Weise gelang auch das erste Mal die Synthese des unsubstituierten Grundkörpers Benzofuro[2,3-b]benzofuran.

Anwendung fanden die Dibenzofurofurane bisher allerdings lediglich in polymeren, ionischen Flüssigkeiten.^[46] Dementsprechend waren ihre optischen und elektronischen Eigenschaften zu Beginn dieser Arbeit noch weitgehend unbekannt.

2.6 Tetraphenylene

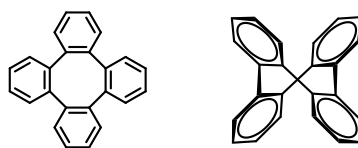


Abbildung 16 Struktur von Tetraphenylen in verschiedenen Darstellungen.

Tetraphenylen liegt im Grundzustand in einer Sattelkonformation vor, bei der die jeweils gegenüberliegenden Benzolringe unterhalb bzw. oberhalb einer gedachten mittleren Ebene orientiert sind. Da die Inversionsbarriere aufgrund der starken Abstoßung der Wasserstoffatome weit über der Zersetzungstemperatur des Moleküls liegt,^[47] haben chirale Tetraphenylene Anwendung als Liganden für die enantioselektive Katalyse gefunden.^{[48][49]} Weitere Verwendung finden Tetraphenylene als molekulare Clathrate^[50] und als selbstanordnende Molekülbausteine.^[49,51] Da die Konjugation zwischen den einzelnen Benzolringen unterbrochen ist und die nicht-planare Struktur des Moleküls starke intermolekulare Aggregation verhindert, sind Tetraphenylene auch ein interessanter Baustein für blaue Matrixmaterialien in OLEDs. Um eine hohe Rigidität im Molekül zu erhalten, wären insbesondere Tetraphenylene interessant, welche direkt mit bekannten Loch- und Elektrontransporteinheiten kondensiert sind. Bisher existieren hierzu allerdings keine Beispiele. Zwar sind einige Patente zu Tetraphenylene in OLEDs bekannt, jedoch sind dort die Ladungstransporteinheiten lediglich an einen bestehenden Tetraphenylene-Kern substituiert. Der Grund hierfür ist vermutlich die wesentlich einfachere Synthese solcher Verbindungen.

Die in der Literatur am häufigsten vertretene Syntheseroute für Tetraphenylene verläuft über die entsprechenden 2,2'-Dilithiobiaryle, welche mittels Kupfer(II)-Salzen dimerisiert werden.^[52,53,54] Die Ausbeuten dieser Kupplungen sind in der Regel gut (60-80%) und durch Zusatz von enantiomerenreinen Liganden können sogar chirale Tetraphenylene erhalten werden.^[54] Problematisch ist hier allerdings ggf. die Synthese der entsprechenden 2,2'-Dihalogenbiaryl-Vorläufer, sowie die Bildung des Biphenylens als Nebenprodukt.^[53]

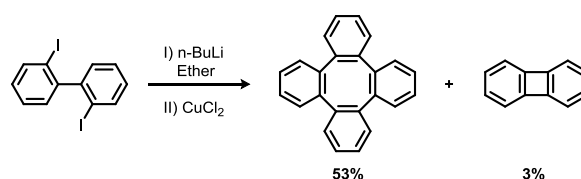


Abbildung 17 Synthese von Tetraphenylen nach Humayun Kabir et al.^[53]

Eine weitere Syntheseroute verläuft über Tetradehydrodibenzoannulene, welche mittels doppelter Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadienonen und anschließender Decarbonylierung bzw. Reduktion zu Tetraphenylene umgesetzt werden können. Allerdings ist auch hier die Synthese der Annulene-Vorläufer mit erheblichem synthetischem Aufwand verbunden.

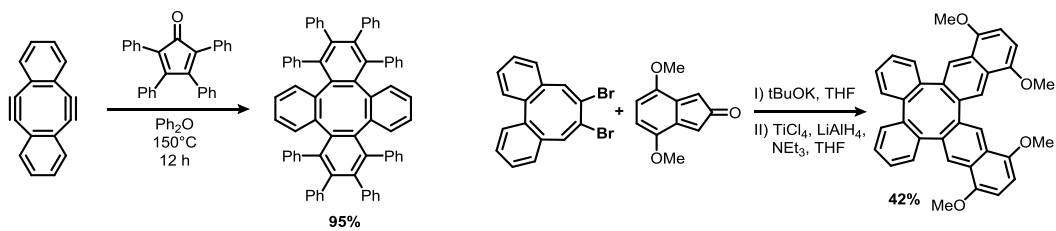


Abbildung 18 Tetraphenylsynthese nach Müllen^[55] (links), nach Wong (rechts).^[56]

Eine der ältesten Methoden zur Synthese von Tetraphenylen ist die Dimerisierung von Biphenylen. Der Vorteil ist hier der relativ einfache Zugang zu den Biphenylen-Edukten, welche u.a. via Cyclotrimerisierung nach Vollhardt erhältlich sind.^[57] Die Dimerisierung kann sowohl thermisch,^[58] als auch unter Nickel-Katalyse^[59] erfolgen. Sind die beiden Benzolringe des Biphenylens unterschiedlich substituiert, können mit dieser Methode allerdings verschiedene Konstitutionsisomere entstehen.

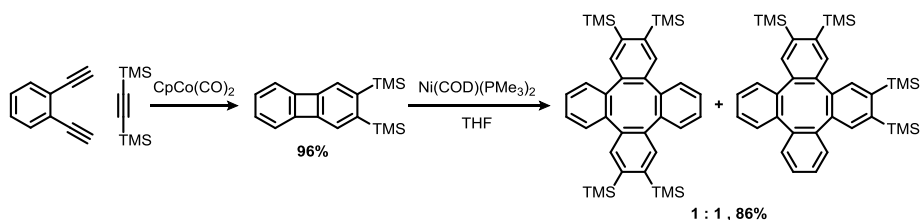


Abbildung 19 Tetraphenylsynthese nach Vollhardt.

3. Zielsetzung

Organische Leuchtdioden haben in den letzten Jahren den Sprung von der universitären Forschung in den kommerziellen Massenmarkt geschafft. OLEDs sind heute in Handydisplays, Fernsehern und zunehmend auch für Beleuchtungsanwendungen kommerziell erhältlich. Dies täuscht darüber hinweg, dass es einige Themengebiete im Bereich OLEDs gibt, die noch substanzieller (Grundlagen-)Forschung bedürfen. Unter anderem ist dies die Entwicklung einer langzeitstabilen, tiefblauen, phosphoreszenten OLED. Bisher kommen stattdessen hauptsächlich die intrinsisch ineffizienten fluoreszenten Emittersysteme zum Einsatz. Neben den entsprechenden tiefblauen Emittlern selbst, sind maßgeschneiderte Ladungstransportmaterialien von wesentlicher Bedeutung für die Effizienz und Lebensdauer des Bauteils. Ein Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung neuer Matrixmaterialien für tiefblaue phosphoreszente OLEDs.

Die wichtigste Anforderung an Matrixmaterialien für tiefblaue OLEDs ist eine ausreichend hohe Triplettenergie von $\Delta E (T_1-S_0) > 2.80$ eV. Bei der Entwicklung neuer Verbindungen werden deshalb in der Regel zwei verschiedene Ansätze verfolgt: Einerseits die Entwicklung neuer Molekülfragmente mit guten Ladungstransporteigenschaften und hoher Triplettenergie und deren Verknüpfung zu Materialien mittels gängigen Molekülarchitekturen die eine geringe Konjugation versprechen (z.B. *meta*-Verknüpfung am Benzolring). Andererseits die Entwicklung von neuartigen Molekülarchitekturen zur Verknüpfung bekannter Molekülfragmente (z.B. Carbazol). In dieser Arbeit wurde mit je einer Strukturklasse, je einer dieser Ansätze verfolgt:

Dibenzofurofurane versprechen als neuartiges^{vi} Molekülfragment eine hohe Triplettenergie bei gleichzeitig ausgedehntem π -System, also potentiell guten Ladungstransporteigenschaften. Tetraphenylen hingegen sollte als neuartige Molekülarchitektur getestet werden, um gängige Ladungstransporteinheiten wie Carbazol und Dibenzofuran mit minimaler Konjugation untereinander zu verknüpfen. Damit kann die Verwendung von sp^3 -Kohlenstoff-Atomen im Molekülgerüst vermieden werden, welche die Device-Lebenszeit reduzieren würden.

Für beide Strukturklassen sollten neuartige Verbindungen zunächst durch DFT-Rechnung^{vii} auf ihre Eignung als Matrixmaterial getestet werden. Für vielversprechende Strukturen sollte eine Synthese entwickelt und durchgeführt und die erhaltenen Materialien mittels optischer Spektroskopie analysiert werden. Zuletzt sollte das Potential der Verbindungen in einer OLED getestet werden.^{vii}

Ein weiteres, hochaktuelles Forschungsfeld sind gedruckte OLEDs, bei denen die organischen Halbleitermaterialien aus Flüssigphase prozessiert werden. Dies ermöglicht potenziell die kostengünstige Massenfertigung durch Verwendung von Inkjet-Drucktechnologie. Um OLED-Materialien verdrucken zu können, müssen die meist stark ungesättigten, planaren Verbindungen modifiziert werden, um sie in verdruckbaren Lösungsmitteln löslich zu machen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war deshalb die entsprechende Modifikation eines kürzlich von Adachi et al.^[26] publizierten, hocheffizienten Emitters, sowie die Synthese eines passenden Matrixmaterials und die photophysikalische Charakterisierung. Während dieser Arbeiten erschien hierzu eine Publikation von Lee,^[61] welche das gleiche Konzept verfolgt.

^{vi} Während der Arbeiten erschien ein Patent von Nippon Steel zur Verwendung dieser Stoffklasse in OLEDs.^[60]

^{vii} DFT-Rechnungen, Teile der photophysikalischen Charakterisierung und Bauteilfertigung erfolgten in Kooperation mit der BASF SE.

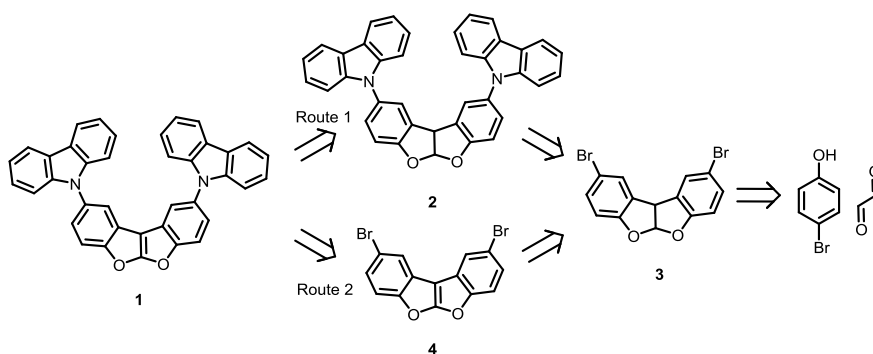
4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Dibenzofurofuran als neue Ladungstransporteinheit

4.1.1 Synthese des Grundkörpers und Kupplung mit Carbazol

Als erste Zielstruktur wurde das Dibenzofurofuran **1** definiert. Die Funktionalisierung des Dibenzofurofuran-Grundkörpers mit Carbazol garantiert einerseits eine ausreichend hohe Triplettenergie, andererseits weist Carbazol ausgezeichnete Lochtransporteigenschaften auf, weshalb es in zahlreichen Matrixmaterialien zum Einsatz kommt.

Ein synthetischer Zugang zu **1** ist z. B. über eine Buchwald-Hartwig- oder Ullmann-Kupplung denkbar. Der dafür benötigte Ausgangsbaustein **3** ist wiederum aus den käuflich erwerbbaaren Startmaterialien *p*-Bromphenol und Glyoxal erhältlich (Schema 1).



Schema 1 Mögliche Syntheserouten zu Dibenzofurofuran **1**.

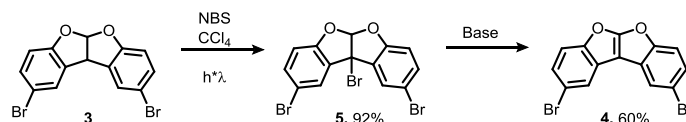
In Kooperation mit der BASF SE durchgeführte DFT Rechnungen sagten für den geplanten Verwendungszweck passende Energieniveaus voraus (IP = -5.67 eV, EA = -1.51 eV), die sowohl eine gute Lochinjektion aus gängigen Lochtransportmaterialien wie α -NPD (IP = -5.4 eV)^[62], als auch eine gute Elektroneninjektion aus gängigen Elektronentransportmaterialien wie DBFSi^{viii} (EA = -1.68 eV)^[40] ermöglichen sollten. Insbesondere aber, ist die berechnete Triplettenergie mit 3.25 eV groß genug, um auch als Matrix für tiefblaue phosphoreszente Emitter ($\Delta E (T_1-S_0) > 2.80$ eV) dienen zu können.

Zunächst wurde Verbindung **3** in Anlehnung an Coxworth^[42] durch saure Kondensation von 4-Bromphenol mit Glyoxal synthetisiert. Entscheidend hierbei war das Arbeiten bei hohen Konzentrationen, da bei Verdünnung des Reaktionsmediums nur unlösliche, vermutlich polymere Kondensationsprodukte erhalten wurden. Die Struktur von Verbindung **3** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse verifiziert werden.

Daraufhin wurde versucht, **1** nach Route 1 zu synthetisieren. Aufgrund des Elektronenreichtums von **2** war dessen Oxidation zu **1** vielversprechender als im Fall des relativ elektronenarmen **3** zu **4**. Für die Kupplung mit Carbazol wurden sowohl zahlreiche klassische Ullmann- als auch Buchwald-Hartwig-Bedingungen getestet. Allerdings konnte das gewünschte Produkt zunächst nicht in akzeptablen Ausbeuten erhalten werden. Als Grund wurde die vermeintlich geringere Stabilität der Dihydro-Spezies **3** angenommen, weshalb die vollständig konjugierte Verbindung **4** synthetisiert

^{viii} DBFSi: 2,8-Bis(triphenylsilyl)dibenzofuran.

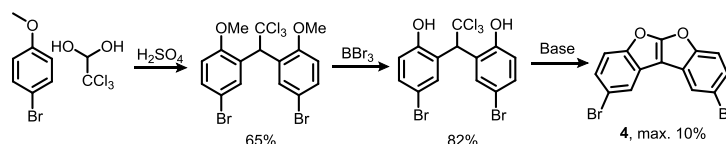
werden sollte. Direkte Oxidation mittels verschiedener gängiger Oxidationsmittel (KMnO_4 , MnO_2 , DDQ, NOBF_4 ^[63]) scheiterte, weshalb die von Nanbu et al.^[43] publizierte Route via radikalische Bromierung und Eliminierung verwendet wurde. Bei einem vergleichbaren Derivat scheiterten Nanbu et al. allerdings an der Eliminierung von HBr und in der Tat erwies sich auch hier diese Reaktion als Schlüsselschritt (Schema 2).



Schema 2 Synthese von Baustein **4**.

Schwache Basen wie DBU führten zu keiner Reaktion, während starke Basen wie KOtBu meist zur Zersetzung des Edukts führten. Einzig LHMDS führte zum gewünschten Produkt, allerdings zunächst in schwankenden Ausbeuten. Der Grund wurde erst beim Aufskalieren der Reaktionsfolge und der damit einhergehenden Optimierung der Aufarbeitung der ersten beiden Stufen klar: Entscheidend ist hier die Verwendung von basischem Aluminiumoxid bei der säulenchromatographischen Aufreinigung. Nur so konnte ausreichend reines **5** erhalten werden, welches reproduzierbar gute Ausbeuten (ca. 60 %) bei der Eliminierung ermöglichte. **4** konnte im Multigramm-Maßstab mit hoher Reinheit erhalten werden. Die Struktur des Produkts wurde mittels Röntgenstrukturanalyse verifiziert.

Alternativ zu dieser Route, wurde die Synthese von **4** auch nach Riemschneider,^[41] ausgehend von *p*-Bromanisol und Chloralhydrat getestet:

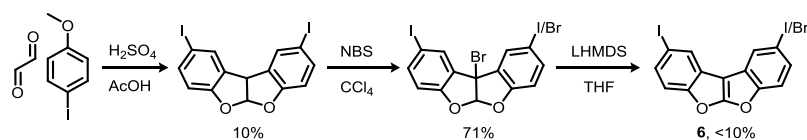


Schema 3 Synthese des Baustein **4** nach Riemschneider

Allerdings lieferte der letzte Schritt, sowohl in der originalen Variante mit KOH in Methanol, als auch unter zahlreichen anderen Bedingungen (DBU^{ix} , K_2CO_3 in Aceton, NaH in THF, Na_2CO_3 in Butanon, siedendes Ethanol bzw. Dichlorbenzol) nur geringe Ausbeuten, weshalb diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

Die Kupplung des Dibrom-dibenzofurofurans **4** mit Carbazol wurde unter verschiedensten Ullmann- und Buchwald-Hartwig-Bedingungen getestet, lieferte allerdings nur unbefriedigende Ausbeuten. Deshalb wurde versucht die entsprechende Diiodverbindung **6** zu synthetisieren, welche sich aufgrund der leichteren oxidativen Addition der Palladium- bzw. Kupferkatalysatoren in die Kohlenstoff-Iod-Bindung einfacher mit Carbazol kuppeln lassen sollte. Zunächst wurde dieselbe Route wie für **4** nach Coxworth,^[42] ausgehend von 4-Iodphenol und Glyoxal getestet:

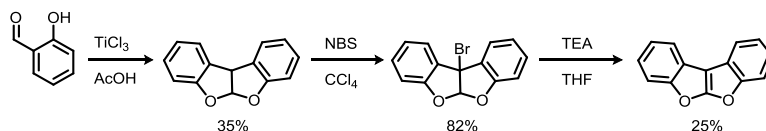
^{ix} DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.



Schema 4 Synthese des Bausteins **6** nach E. Coxworth

Bei der Bromierung wurde ein nicht unerheblicher Anteil des Iods gegen Brom ausgetauscht (laut GC-MS von **6**) und die Ausbeuten der Eliminierung waren unbefriedigend, weshalb diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

Alternativ wurde deshalb versucht das unsubstituierte Benzofuro[2,3-b]benzofuran zu iodieren. Da sich der Grundkörper nicht auf der bereits verwendeten Route nach Coxworth^[42] aus Glyoxal und Phenol erhalten lässt, wurde er ausgehend von Phthalaldehyd durch reduktive Kupplung mit Titan(III)-chlorid nach Clerici et al.^[44] hergestellt. Die weitere Umsetzung erfolgte dann nach Tolmach et al.^[45] durch Bromierung und Eliminierung zum Benzofuro[2,3-b]benzofuran. Interessanterweise funktionierte die Eliminierung bei dem unsubstituierten Derivat schon mit einer schwachen Base wie Triethylamin.



Schema 5 Synthese von Benzofuro[2,3-b]benzofuran

Für die Iodierung wurden verschiedene Iodierungsbedingungen untersucht (ICl (+ AgNO₃) in DCM; PhI(O₂C(CF₃))₂ + I₂ in CCl₄^[64]; I₂ + HIO₃ in H₂SO₄, HOAc, CHCl₃), allerdings lieferte keine Methode das gewünschte Produkt, weshalb auch diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

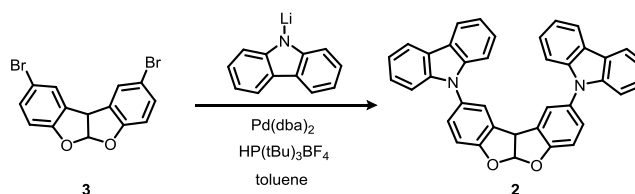
Außerdem wurde noch der Versuch unternommen, das entsprechende 2,9-Difluorbenzofuro[2,3-b]benzofuran zu synthetisieren, um dieses durch nukleophile aromatische Substitution mit Natriumcarbazolid zur Zielstruktur **1** umzusetzen. Allerdings erwies sich hier die Eliminierung von HBr als schwierig, so dass das Produkt nicht vollständig rein erhalten werden konnte. Der Ansatz wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Die wesentliche Erkenntnis aus diesen Versuchen war, dass der Grundbaustein offensichtlich eine gewisse Instabilität, v.a. gegenüber Basen aufweist. Um das N-Nukleophil aktiver zu machen, werden bei Ullmann- und Buchwald-Hartwig-Kupplungen normalerweise starken Basen (z.B. NaOtBu) in großem Überschuss eingesetzt und bei hohen Temperaturen gearbeitet. Dies führt allerdings vermutlich zur Zerstörung des Benzofuro[2,3-b]benzofuran-Gerüsts. Um auf den Einsatz solcher Hilfsbasen verzichten zu können und trotzdem die nötige höhere Nukleophilie am Carbazol-Stickstoff zu erreichen, wurde versucht Carbazol in einer separaten Reaktion mit n-Butyllithium zu deprotonieren und direkt als Lithiumcarbazolid einzusetzen. Die Kupplung wurde mit der einfacher erhältlichen Verbindung **3** durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Katalysatorsysteme getestet, welche in Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Katalysator und Ligand	Lösungsmittel	Ergebnis
Pd(dba) ₂ , HP(<i>tert</i> -Bu) ₃ BF ₄	Toluol	1-fach- und 2-fach-Substitution
Pd(dba) ₂ , HP(Cy) ₃ BF ₄	Toluol	keine Reaktion
(RuPhos)Pd(II) Phenylethylaminchlorid ^x	Toluol	keine Reaktion
(<i>i</i> -Pr)Pd(cinnamyl)Cl ^{xi}	Toluol	keine Reaktion
Pd(dppf)	Toluol	keine Reaktion
PdCl ₂ (dtbpf)	Toluol	1-fach- und 2-fach-Substitution
CuI, CsCO ₃ , 1,3-Di(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion	DMF	keine Reaktion

Tabelle 1 Katalysatorscreening für die Synthese von Verbindung **2**. Alle Reaktionen wurden unter Argon in trockenem Lösungsmittel über 18 Stunden bei 100 °C durchgeführt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels DC.

Auf Grund der Ergebnisse konnten Pd(dba)₂ mit HP(*t*Bu)₃BF₄ sowie PdCl₂(dtbpf) als geeignete Katalysatoren angesehen werden. Durch Verlängerung der Reaktionszeit konnte mit dem diesem Katalysatorsystem tatsächlich vollständige Umsetzung zu Produkt **2** erreicht werden.



Schema 6 Synthese von Verbindung **2**.

Die Oxidation zur Zielverbindung **1** mittels verschiedener Oxidationsmittel (MnO₂, DDQ, Dess-Martin-Periodinan) schlug allerdings ebenso fehl, wie der Versuch **2** zu bromieren um es anschließend durch Eliminierung in **1** zu überführen, da Bromierung immer auch am Carbazol eintrat. Deshalb wurde die Methode für die Kupplung mit Carbazol auf den vollständig konjugierten Baustein **4** übertragen. Allerdings trat unter den zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen (15 h, 80 °C), wie auch bei verschiedensten drastischeren Bedingungen (MW, 220 °C, 2.5 h) nur teilweiser Umsatz auf. Ein Erklärungsversuch für dieses Phänomen ist, dass die Reaktion erst bei Temperaturen über 100 °C abläuft, aber aus unbekanntem Gründen unter 160 °C wieder zum Erliegen kommt. Sie läuft deshalb vermutlich nur beim Aufheizen der Mikrowelle in einem bestimmten Temperaturbereich zwischen 100 °C und 160 °C ab. Um die Verweilzeit in diesem Temperaturbereich zu maximieren, wurde die Reaktion deshalb zunächst schnell auf 80 °C aufgeheizt und dann die Temperatur langsam über 3 Stunden auf 200 °C gesteigert. Mit dieser Methode konnte vollständiger Umsatz erreicht und die Ausbeute der Reaktion auf 57 % gesteigert werden. Die erste Zielverbindung **1** konnte so in guten Gesamtausbeuten und hoher Reinheit erhalten werden.

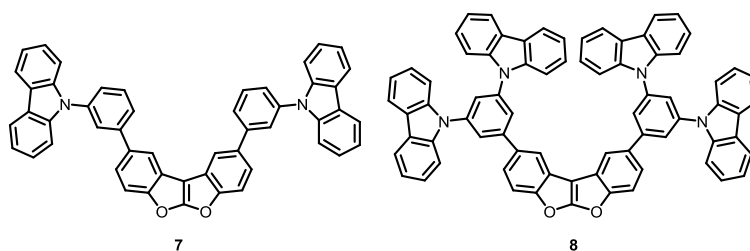
^x RuPhos: 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-diisopropylbiphenyl.

^{xi} (*i*-Pr)Pd(cinnamyl)Cl: Phenylallylchlor-[1,3-bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]palladium(II).

4.1.2 Synthese weiterer symmetrischer Derivate

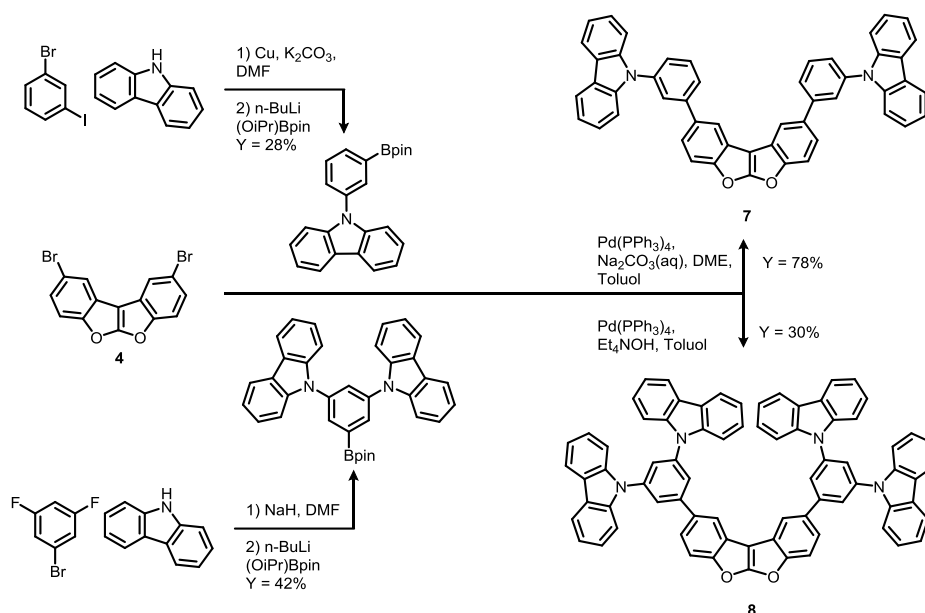
➤ Carbazol-Derivate

Parallel zur Synthese von **1** wurden weitere Zielverbindungen gesucht. Die Dibenzofurofurane **7** (IP: 5.64 eV, EA: 1.75 eV, $\Delta E(T_1-S_0) = 2.97$ eV) und **8** (IP: 5.7 eV, EA: 1.91 eV, $\Delta E(T_1-S_0) = 2.94$ eV) versprochen laut der quantenchemischen Rechnungen eine vergleichbar gute Eignung als Matrixmaterial für blaue Emittersysteme wie Zielverbindung **1**.



Schema 7 Verbindungen **7** und **8**.

Darüber hinaus ermöglichten die Strukturen von **7** und **8** die einfache Synthese durch Suzuki-Kupplung von Baustein **4** mit literaturbekannten Vorstufen. Diese Syntheseroute hat den Vorteil, dass keine starken Basen verwendet werden müssen. Dadurch waren höhere Ausbeuten, leichteres Aufskalieren, weniger Nebenprodukte und damit eine einfachere Aufreinigung zu erwarten. Die Synthese der Kupplungspartner erfolgte durch Ullman-Kupplung bzw. nukleophile aromatische Substitution und anschließende Überführung in die entsprechenden Boronsäuren(-ester). Die Suzuki-Kupplung lieferte in beiden Fällen vollständigen Umsatz, allerdings reduzierte die sehr schlechte Löslichkeit und damit schwierige Aufreinigung der Materialien die Ausbeute.



Schema 8 Synthese der Verbindungen **7** und **8**.

Da die Synthese von **7** die bisher besten Ausbeuten lieferte, wurde sie optimiert und das Material im Grammaßstab hergestellt um OLEDs damit zu fertigen. Da das Material für die Verwendung in OLEDs höchste Reinheit (>99%) aufweisen muss, wurde bei der BASF versucht, **7** durch Zonensublimation weiter aufzureinigen. Das Material wurde deshalb zunächst mittels

thermogravimetrischer Analyse unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Dabei war eine Massenabnahme ab ca. 450 °C beobachtbar, was eine ausreichend hohe thermische Stabilität für die Sublimation erwarten ließ (s. Anhang).

Die Sublimation erfolgte bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von 280 °C. Nach 18 Stunden war wenig Sublimat erkennbar, das Material in der Vorlage war allerdings geschmolzen und braun verfärbt. Auch eine Temperaturerhöhung auf 300 °C für 3 Stunden führte zu keiner weiteren Sublimation, weshalb der Prozess abgebrochen wurde.

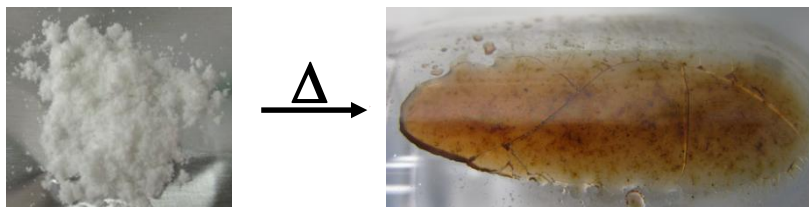
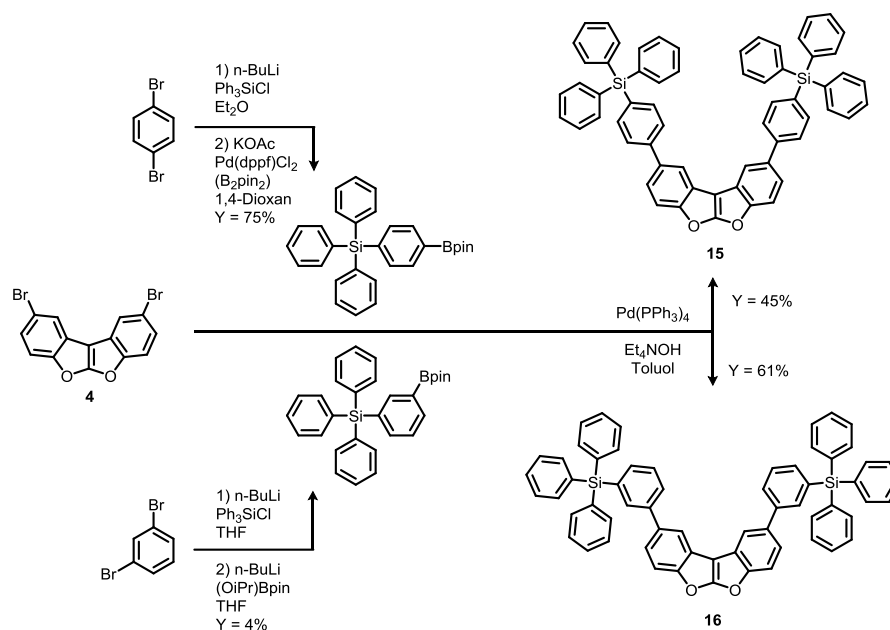


Abbildung 20 Verbindung **7** vor (links) und nach der versuchten Sublimation (rechts)

Die Untersuchung des Rückstands aus der Vorlage zeigte, dass sich ein Teil des Rohprodukts zersetzt hatte. Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Rückstands, konnte ca. 1/3 der eingesetzten Substanzmasse als Reinsubstanz mit einer Molekülmasse von 1378 u, was einem Dimer von Verbindung **7** entspricht, isoliert werden. Der Versuch die genaue Struktur dieser Verbindung durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären war nicht möglich, da keine ausreichend großen Kristalle erhalten wurden.

➤ **Tetraphenylsilyl-Derivate**

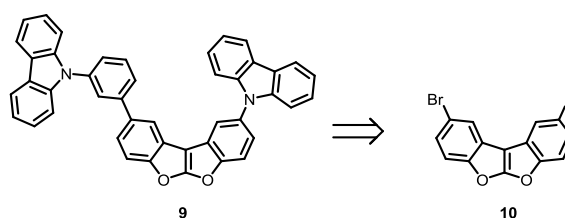
Wie bereits erwähnt, ist eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendung eines Materials in einer OLED, dessen Fähigkeit stabile amorphe Filme auszubilden. Hierfür müssen intermolekulare Wechselwirkungen, insbesondere bei stark ungesättigten Verbindungen durch geschickte Molekülarchitektur unterdrückt werden. Ein häufig verwendetes Mittel ist hierbei die Einführung von sterisch anspruchsvollen, raumfüllenden Molekülteilen, wie z.B. Tetraphenylsilyl-Gruppen.^[40] Aufgrund dessen wurden zwei weitere Zielstrukturen definiert, die diese Struktureinheit beinhalten, **15** und **16**. Die Synthese erfolgte analog zu **7** und **8** via Suzuki-Kupplung.



Scheme 9 Synthese der Verbindungen 15 und 16.

4.1.3 Synthese von unsymmetrischen Derivaten

Eine mögliche Ursache für die Zersetzung von **7** bei der Sublimation, ist die relativ planare Molekülgeometrie und ausgeprägte Symmetrie der Verbindung. Diese führen zu starkem π -Stacking und erhöhen somit vermutlich die Sublimationstemperatur über die Zersetzungstemperatur der Substanz. Deshalb wurde versucht, die Symmetrie des Moleküls und damit das π -Stacking zu reduzieren. Als Zielstruktur wurde deshalb zunächst **9** gewählt.



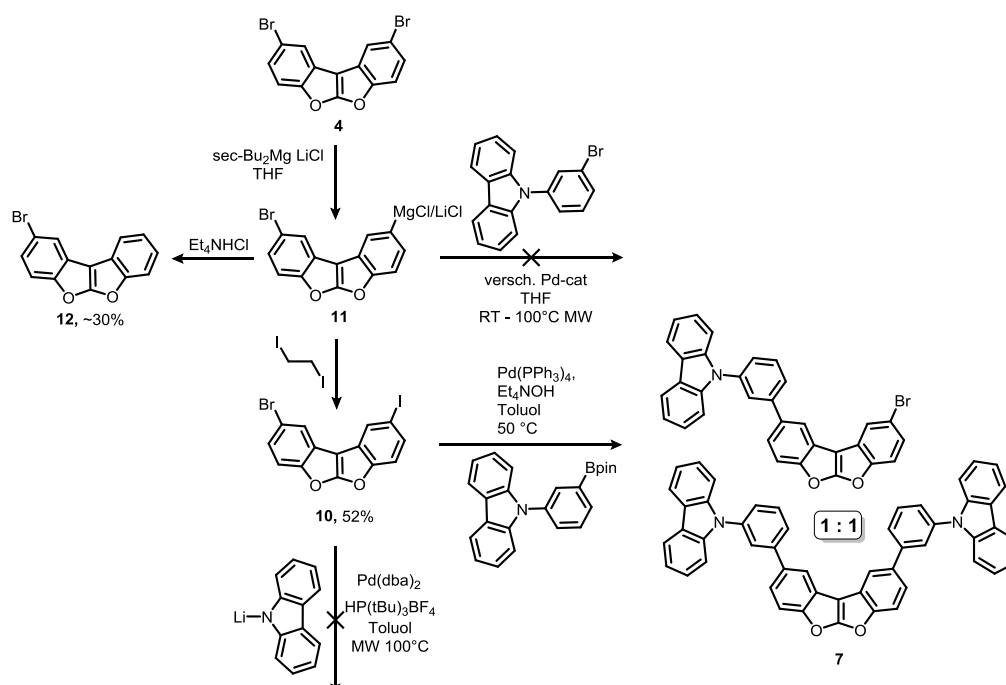
Scheme 10 Verbindung 9 und eine mögliche Vorstufe

In diesem Zusammenhang wurde vorerst versucht, **9** analog zum symmetrischen Zielprodukt **7** durch Suzuki-Reaktion des dibromierten Bausteins **4** mit nur einem Äquivalent Kupplungspartner zu erhalten. Bei dieser Reaktion wurde allerdings selektiv das symmetrische Produkt **7**, sowie das Edukt erhalten. Vermutlich kommt es, sobald ein Katalysatormolekül mit einer Substitutionsposition reagiert hat, zu einer diffusionskontrollierten Reaktion mit dem zweiten Bromatom. Zudem kann der Katalysator mit dem π -System wechselwirken, was eine selektive Umsetzung einer Position verhindert.^[65] Es war daher offensichtlich nötig, zuerst die Symmetrie des Bausteins **4** zu brechen. Hierzu sollte durch Metallierung und darauffolgende Iodierung selektiv ein Brom- durch ein Iodatom ersetzt werden, um zunächst den unsymmetrischen Baustein **10** zu erhalten.

Als Problem stellte sich hierbei die sehr schlechte Löslichkeit des Dibrom-Bausteins **4** heraus. Bei den für Lithierungen normalerweise verwendeten Temperaturen von -78 °C war das Molekül praktisch

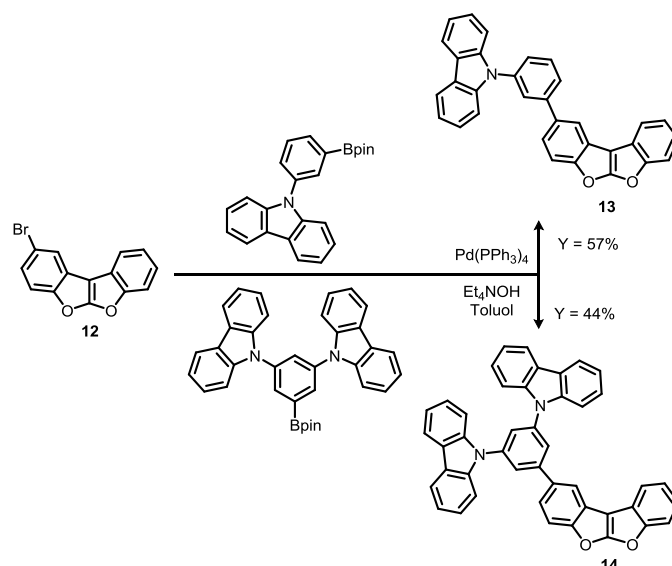
unlöslich, was eine Metallierung sowohl durch *tert*-, *sec*-, als auch *n*-Butyllithium unmöglich machte. Den Durchbruch brachte hier das von Krasovskiy et al.^[66] entwickelte Reagenz Di-*sec*-Butylmagnesium-lithiumchlorid, welches eine Metallierung auch elektronenreicher Arylhalogenide bei Raumtemperatur ermöglicht. Durch Abfangen der einseitig metallierten Spezies mit Diiodethan konnte Baustein **10** in akzeptabler Ausbeute erhalten werden.

Im Anschluss wurde versucht, **10** selektiv an einer Seite mittels Suzuki- bzw. Buchwald-Hartwig-Kupplung analog zu den oben beschriebenen Routen zu funktionalisieren, wobei die Reaktionstemperatur zur Verhinderung der Zweifachsubstitution reduziert wurde. Während bei der Reaktion mit Lithiumcarbazolid (100 °C, MW) keine Reaktion beobachtet wurde, traten bei der Suzuki-Kupplung 1-fach und 2-fach substituiertes Produkt im Verhältnis 1:1 auf. Eine einseitige Funktionalisierung über den Baustein **10** war deshalb offenbar nicht möglich. Der alternative Versuch, die aus Baustein **4** mit *sec*-Bu₂Mg/LiCl erhaltene Grignardspezies direkt in einer Kumada-Kupplung mit 9-(3-Bromphenyl)carbazol umzusetzen gelang nicht.



Schema 11 Versuche der unsymmetrischen Funktionalisierung von Verbindung **4**.

Um trotzdem ein unsymmetrischeres Derivat von Verbindung **7** zu erhalten, wurde die Grignardspezies **11** mit Triethylamin-hydrochlorid abgefangen. Nach mehrfachem Umkristallisieren konnte so der monobromierte Baustein **12** gewonnen werden. Dieser wurde dann analog zu den obigen Suzuki-Kupplungen zu den neuen Zielverbindungen **13** und **14** umgesetzt:



Schema 12 Synthese von Verbindung **13** und **14**.

Auch hier folgte Aufskalierung und die Synthese im Grammmaßstab. Die weitere Aufreinigung sollte ebenfalls durch Zonensublimation bei der BASF erfolgen. Allerdings scheiterte dies, trotz niedrigerer Symmetrie und im Vergleich zu Verbindung **7** erheblich reduziertem Molekulargewicht erneut.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass alle erhaltenen Dibenzofurofurane eine überraschend geringe chemische Stabilität aufweisen. Bereits an Luft degradieren sie innerhalb weniger Tage, erkennbar an einer Braunfärbung der eigentlich farblosen Feststoffe. Auch die Zersetzung der Materialien bei der Sublimation deutet auf eine relativ hohe Reaktivität der Verbindungsklasse hin, die anhand der Molekülstruktur nicht unbedingt zu erwarten ist.

Um die Ursache für dieses Verhalten zu untersuchen, wurde das Ausmaß der Aromatizität für die einzelnen Ringe des Grundkörpers und ähnlicher Derivate berechnet.^{xii} Desto niedriger der erhaltene NICS(1)_{πzzz}-Wert, desto größer ist die magnetische Abschirmung über der Mitte des betrachteten Rings und somit dessen Aromatizität.

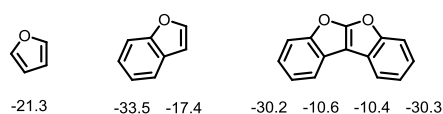


Abbildung 21 NICS(1)_{πzzz}-Werte für die einzelnen Ringe, angegeben in ppm (DFT-Rechnung, B3LYP/6-311+G*).

Aus den Rechnungen geht hervor, dass die Aromatizität der beiden zentralen Ringe bei Dibenzofurofuran mit -10 ppm im Vergleich zu -17.4 ppm bei Benzofuran und -21 ppm bei Furan tatsächlich vergleichsweise gering ist. Die beiden äußeren Benzolringe sind mit -30 ppm allerdings deutlich aromatisch. Vermutlich hat die zentrale Doppelbindung deshalb etwas den Charakter einer Ketenacetal-Doppelbindung und ist somit vergleichsweise reaktiv.

^{xii} Rechnungen durchgeführt von M.Sc. Manuel Schaffroth mit Gaussian 09.

4.1.4 Morphologische Eigenschaften

Materialien für OLED-Anwendungen sollten über den gesamten Betriebstemperaturbereich des Bauteils als amorpher Feststoff vorliegen und deshalb eine hohe Glasübergangstemperatur ($T_g > 100^\circ\text{C}$) besitzen. Die erhaltenen Zielverbindungen wurden deshalb mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) auf ihre morphologischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei wurden die Materialien unter Stickstoffatmosphäre geschmolzen, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann wieder erhitzt. Alle Verbindungen zeigten dabei ein vollständig amorphes Verhalten: Beim Abkühlen aus der Schmelze zeigten sie keine Kristallisation sondern erstarrten als Glas. Beim Erwärmen der erkalteten Schmelze zeigten alle Materialien sehr hohe Glasübergangstemperaturen im Bereich von $133 - 248^\circ\text{C}$ und damit eine stabile amorphe Phase bis weit über die Betriebstemperaturen des Bauteils hinaus. Eine Ausnahme bildet das Derivat **13**, welches aufgrund seiner geringen Molekülgröße und hohen Planarität eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur von 81°C aufweist. Das DSC-Thermogramm von **14** ist beispielhaft für diese Verbindungsklasse in Abbildung 22 dargestellt. Tabelle 2 zeigt die gemessenen Glasübergangstemperaturen in der Übersicht.

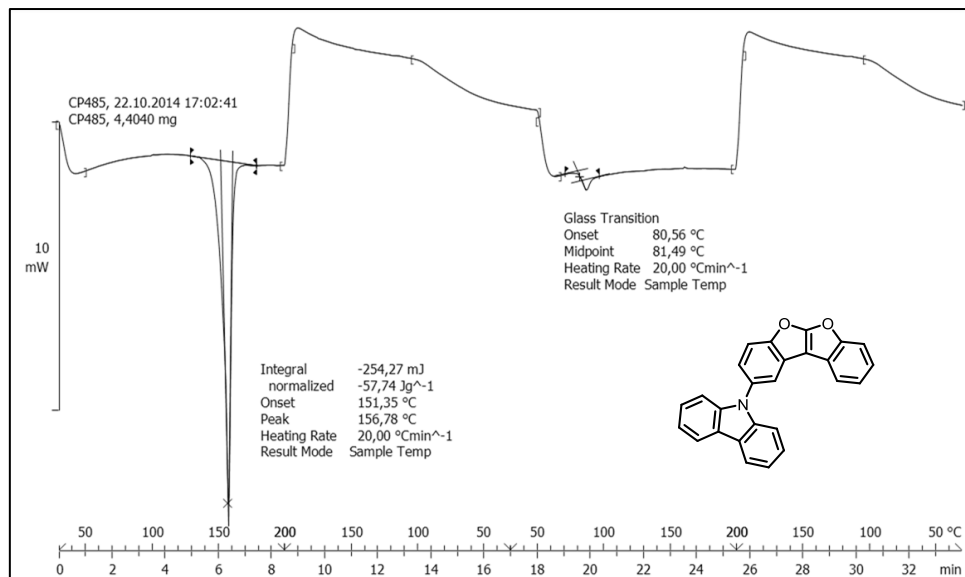
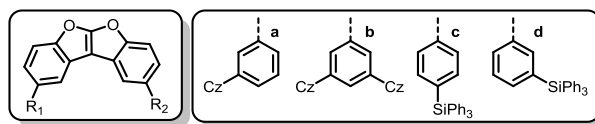


Abbildung 22 DSC-Thermogramm von Verbindung **14**. Auf der x-Achse ist die Temperatur in $^\circ\text{C}$ sowie die Zeit in Minuten aufgetragen. Die Y-Achse zeigt die Enthalpieänderung. Im Thermogramm ist der Schmelzpunkt als ausgeprägter, negativer Peak bei ca. 157°C , sowie der Glasübergang als Stufe bei ca. 81°C zu erkennen.



Verb.	Substitutionsmuster	T _g (°C)
1	R ₁ = R ₂ = -Cz	142
7	R ₁ = R ₂ = a	142
8	R ₁ = R ₂ = b	248
13	R ₁ = H, R ₂ = a	81
14	R ₁ = H, R ₂ = b	133
15	R ₁ = R ₂ = c	147
16	R ₁ = R ₂ = d	155

Tabelle 2 Glasübergangstemperaturen der Dibenzofurofurane.

4.1.5 Optische Eigenschaften^{xiii}

Die optischen Eigenschaften aller Zielverbindungen wurden mittels UV/Vis-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie untersucht und die erhaltenen Werte mit den DFT-Rechnungen verglichen. Sowohl die Absorptions- als auch die Emissions-Spektren der Carbazol-funktionalisierten Verbindungen **1**, **7**, **8**, **13** und **14** unterscheiden sich kaum. Auch die Spektren der Tetraphenylsilyl-funktionalisierten Verbindungen **15** und **16** sind fast identisch. Zwischen diesen Verbindungsklassen sind allerdings wesentliche Unterschiede zu erkennen. Abbildung 23 zeigt beispielhaft für beide Klassen die Absorptions- und Emissionsspektren von **1** und **15** in Lösung (*n*-Hexan, 10⁻⁶ M), sowie ihre Phosphoreszenz in fester Lösung bei 5 K (2 wt% in PMMA^{xiv}).

Während die Tetraphenylsilyl-funktionalisierten Materialien nur ein Absorptionsmaximum bei 280 nm aufweisen, zeigen die Carbazol-funktionalisierten Derivate neben diesem Absorptionsmaximum noch ein langwelligeres, lokales Maximum bei 340 nm. Dieses ist vermutlich auf die Absorption der N-Phenylcarbazol-Gruppe zurückzuführen, was in gutem Einklang mit der Literatur steht.^[37] Außerdem korreliert die Extinktion bei dieser Wellenlänge gut mit der Anzahl der Carbazolgruppen im Molekül: Eine Carbazoleinheit entspricht ca. 0.5*10⁴ L*mol⁻¹*cm⁻¹. Die Absorptionskante ist deshalb um ca. 45 nm bathochrom verschoben im Vergleich zu den Tetraphenylsilyl-funktionalisierten Derivaten. Aus der Absorptionskante wurde die optische Bandlücke ΔE(S₁-S₀) abgeschätzt.

^{xiii} Die Fertigung der Filme und deren Charakterisierung, sowie die DFT-Rechnungen erfolgten bei der BASF SE.

^{xiv} PMMA = Polymethylmethacrylat.

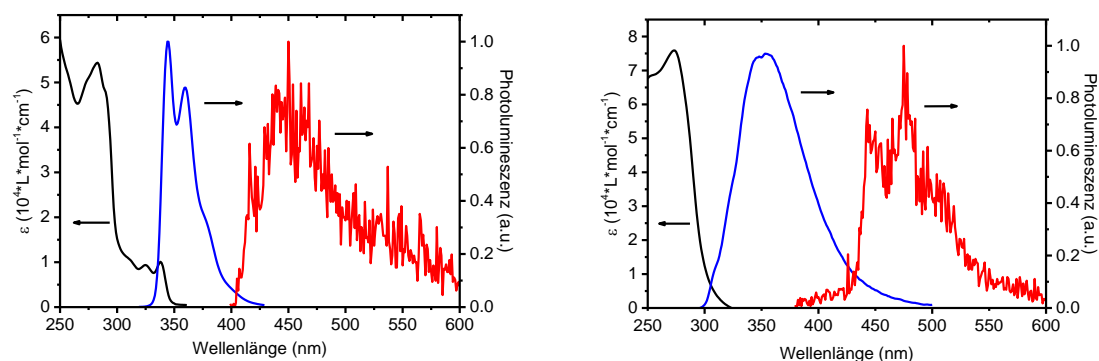


Abbildung 23 Absorption (schwarz) und Emission (blau) bei RT in *n*-Hexan (10⁻⁶M) und Phosphoreszenz (rot) bei 5 K (2 wt% in PMMA) von Dibenzofurofuran **1** (links) und **15** (rechts)

Die Carbazol-Derivate sind sowohl in Lösung als auch im Film mäßig fluoreszent, wobei die Spektren in Lösung eine vibronische Struktur mit Maxima um 345 und 360 nm aufweisen. Die Quantenausbeute in Lösung liegt im Bereich von 9 - 18%. Das kurzwelligste und gleichzeitig intensivste Maximum der Emission liegt bei der gleichen Wellenlänge wie die Absorptionskante und kann deshalb dem 0-0-Übergang zugeordnet werden. Dies deutet auf ein starres Molekülgerüst mit geringer Reorganisation nach der optischen Anregung hin.

Die Tetraphenylsilyl-funktionalisierten Verbindungen haben hingegen eine sehr geringe Quantenausbeute ($\phi < 5\%$) und die Spektren zeigen ein breites Maximum bei 350 bzw. 385 nm. Das Emissionsmaximum und die Absorptionskante liegen ca. 50 nm auseinander. Zusammen mit der geringen Quantenausbeute deutet dies auf eine stärkere Reorganisation des angeregten Moleküls hin, vermutlich ausgelöst durch die relativ flexiblen Tetraphenylsilyl-Einheiten.

	Absorption λ_{onset} (nm)		Emission λ_{max} (nm)				ϕ (%)
	Lsg.	100% Film	Lsg.	100% Film	2% in PMMA ^{xv}	100% Film ^{xv}	
	RT		RT	5 K			RT
1	347	354	344, 360	367	418	423	18
7	347	355	344, 360	367	407 ^{xvi}	415	15
8	345	351	344, 357	378	442	450	13
13	346	354	345, 360	367	426 ^{xvi}	434 ^{xvi}	16
14	345	352	344, 358	375	439	447	9
15	303	310	353	- ^{xvii}	443	457	< 5
16	303	304	385	- ^{xvii}	420 ^{xvi}	420 ^{xvi}	< 5

Tabelle 3 Optische Eigenschaften der Dibenzofurofurane. Alle Messungen in Lösungen wurden in *n*-Hexan durchgeführt. Die Quantenausbeuten wurden mittels Ulbricht-Kugel bestimmt. RT = Raumtemperatur.

^{xv} Kurzwelligste Schulter.

^{xvi} Triplettenergie aus der Wellenlänge bei halber Peakhöhe abgeschätzt.

^{xvii} Signal nicht detektierbar.

Für die Anwendung als Matrixmaterial für phosphoreszente OLEDs ist die Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ einer Verbindung von besonderer Bedeutung. Um einen exothermen Energietransfer auf den Emitter zu ermöglichen und Energierücktransfer auf die Matrix auszuschließen, muss diese Energiedifferenz bei der Matrix größer sein als beim Emitter. Deshalb wurde die Photolumineszenz der Materialien in fester Lösung (2 wt% in PMMA) bei 5 K untersucht. Dabei wurde die Probe durch einen Laserblitz angeregt und die Emission erst mit einer Verzögerung von 0.18 ms aufgenommen. Die wesentliche schnellere Fluoreszenz (im Bereich von Nanosekunden) wird vollständig ausgeschlossen und nur die Phosphoreszenz kann beobachtet werden.

Die Phosphoreszenz zeigt bei allen Verbindungen außer **7**, **8** und **16** eine scharfe Emissionskante. Dieses kurzwelligste Maximum (bzw. dessen Schulter), ist bei starren Molekülen mit großer Wahrscheinlichkeit auf den 0-0-Übergang von T_1 zu S_0 zurückzuführen. So lässt sich die Triplettenergie einer Verbindung abschätzen. Bei den Verbindungen **7** und **16**, bei denen nur ein breiter Peak niedriger Intensität beobachtet werden konnte, wurde die Triplettenergie aus der Wellenlänge bei halber Peakhöhe abgeschätzt.

In einer OLED besteht die Emitterschicht im Normalfall zu >90 % aus dem Matrixmaterial. Deshalb wurden die optischen Eigenschaften der Zielverbindungen zusätzlich auch im Film der Reinsubstanz (gerakelt aus DCM auf einem Glasobjektträger) untersucht. Wie zu erwarten, sind dabei Absorption und Emission, im Vergleich zu den Spektren in Lösung, leicht bathochrom verschoben (s. Abbildung 24). Dies bestätigt die Vermutung aus Kap. 4.1.3, wonach die Dibenzofurofurane im Festkörper Aggregation durch π -Stacking zeigen. Gleichzeitig muss festgestellt werden, dass der Versuch die Aggregation durch Desymmetrisierung bzw. Einführung von raumfüllenden Tetraphenylsilyl-Gruppen zu beschränken, nur im Fall von **16** tatsächlich funktioniert hat. Letztere Verbindung zeigt weder bei der Absorptionskante noch bei der Phosphoreszenz eine nennenswerte bathochrome Verschiebung im Film. Verbindung **8** zeigt sowohl in fester Lösung als auch im 100%-Film neben dem Hauptpeak eine kurzwellige Schulter niedriger Intensität. Da diese im 100%-Film wesentlich intensiver ausgeprägt ist, ist sie vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen. Die Bestimmung der Triplettenergie erfolgte deshalb aus dem kurzwelligsten Hauptmaximum.

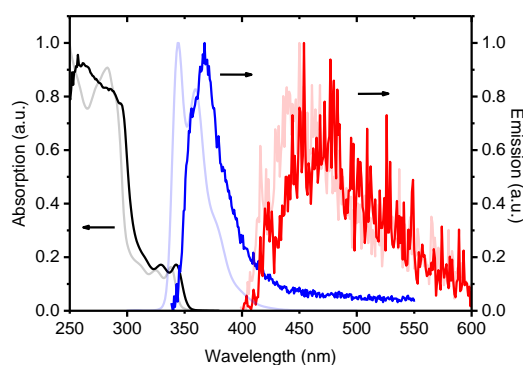


Abbildung 24 Absorption (schwarz) und Emission (blau) bei RT im Film und Phosphoreszenz (rot) bei 5 K (100% Film) von Dibenzofurofuran **1** im Vergleich zu den entsprechenden Spektren in (fester) Lösung (schwache Linien).

Es sei angemerkt, dass die Phosphoreszenz der Verbindungen **14** und **15** im Film, im Gegensatz zur festen Lösung in PMMA, ein zusätzliches, schwaches Maximum als Schulter bei kürzerer Wellenlänge

zeigen. Dies ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen und wurde deshalb bei der Berechnung der Triplettenergie nicht berücksichtigt.

Die für die Dibenzofurofurane erhaltenen Triplettenergien sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Werte stimmen gut mit den für die feste Phase berechneten Werten überein. Lediglich Verbindung **1** weicht deutlicher, nämlich um ca. 0.3 eV ab. Die Verbindungen **13**, **14** und **15** ermöglichen somit die Verwendung von grünlich blauen Emittlern wie Flrpic ($\Delta E(T_1-S_0)=2.65$ eV)^[25], während bei **1**, **7** und **16** sogar mit tiefblauen Emittlern wie Flr6^{xviii} ($\Delta E(T_1-S_0)=2.75$ eV)^[67] ein Quenchen nicht zu erwarten ist.

	Messung [± 0.05 eV]		Rechnung	
	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) ^{xix} 2% in PMMA	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) ^{xix} Film	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) Gasphase	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) Festkörper
1	2.97	2.93	3.29	3.25
7	2.99	2.99	3.11	2.97
8	2.81	2.76	3.03	2.94
13	2.91	2.86	3.10	3.04
14	2.83	2.77	3.03	2.92
15	2.80	2.73	3.06	2.91
16	2.95	2.95	3.06	2.99

Tabelle 4 Vergleich der gemessenen Triplettenergien der Dibenzofurofurane mit den berechneten Werten.

4.1.6 Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien wurden mittels Cyclovoltammetrie analysiert. Dabei wurde ein klassisches Drei-Elektroden Setup, bestehend aus einer Gold-Arbeits Elektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einem Silberdraht als Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Die Analyten lagen als ca. 2 mM Lösungen in DCM vor und wurden vor jeder Messung mit Stickstoff entgast. Für jede Verbindung wurden vier aufeinanderfolgende Zyklen von 0-2 Volt aufgenommen. Dabei zeigten alle Verbindungen irreversible Oxidation. Allerdings war auch hier ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Carbazol-funktionalisierten Verbindungen **1**, **7**, **8**, **13** und **14** und den Tetraphenylsilyl-funktionalisierten Verbindungen **15** und **16** zu erkennen. In Abbildung 25 sind beispielhaft die Cyclovoltogramme von **1** und **15** dargestellt.

^{xviii} Iridium(III)-bis(4',6'-difluorphenylpyridinato)tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

^{xix} Aus dem kurzweiligsten Maximum der Phosphoreszenz.

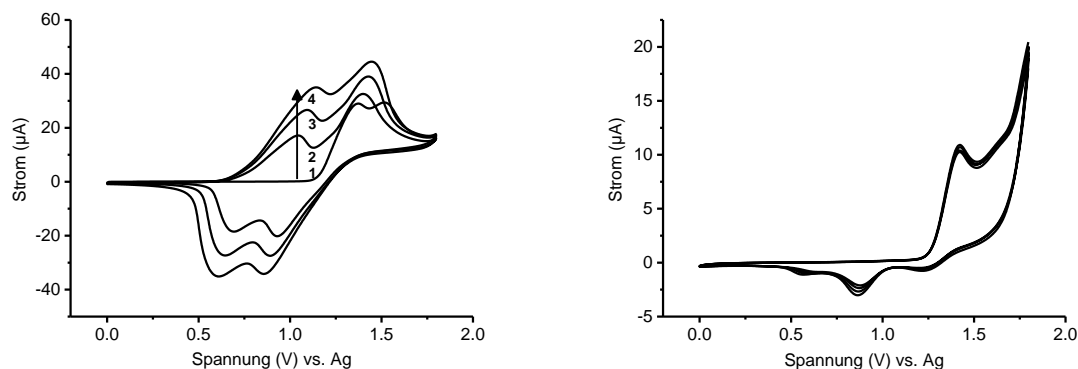


Abbildung 25 Cyclovoltammogramme der Dibenzofurofurane **1** (links) und **15** (rechts) in DCM (ca. 2 mM); je 4 Zyklen; Scangeschwindigkeit 0.2 V/s, Elektrolyt NBu_4ClO_4 .

Da die Carbazol-Gruppen bei den entsprechend funktionalisierten Derivaten die Molekülteile mit der höchsten Elektronendichte sind, findet dort die Oxidation statt und das elektrochemische Verhalten der Verbindungen wird maßgeblich von diesen Molekülteilen beeinflusst. So tritt bei ihnen, wie auch für andere Carbazol-Derivate in der Literatur beschrieben,^[68] ab dem zweiten Zyklus ein zusätzlicher Oxidationspeak bei kleinerer Spannung als im ersten Zyklus auf. Dieser entsteht durch die teilweise Dimerisierung oxidierten Carbazoleinheiten, was in einer neuen, leichter oxidierbaren Spezies resultiert.^[68] Sowohl die oxidierte Form dieser neuen Spezies, als auch die oxidierte Ursprungsverbindung werden allerdings beim Rücklauf wieder reduziert, was zur annähernd punktsymmetrischen Form des Cyclovoltammogramms ab dem zweiten Zyklus führt.

Die Kurven der Tetraphenylsilyl-Derivate zeigen diese Symmetrie nicht, da bei ihnen offensichtlich die oxidierte Form fast vollständig abreagiert und somit nicht mehr reduziert werden kann. Beim Rücklauf ist deshalb nur noch ein sehr kleiner negativer Peak zu erkennen. Auch lässt sich diese neue Spezies offensichtlich nicht wie bei den Carbazol-Derivaten leichter oxidieren als die Ursprungsverbindung, da kein neuer Peak beim zweiten Zyklus zu sehen ist.

Es sei angemerkt, dass verschiedene Autoren in der Literatur^[68,69] die Meinung vertreten, reversible Oxidation bzw. Reduktion eines Materials in Lösung sei ein Indiz für eine hohe Stabilität der Materialien im Bauteil (meist jedoch ohne dies durch entsprechende Bauteil-Lebenszeiten zu belegen). Häufig werden deshalb die 3,6-Positionen von Carbazol mit Alkylgruppen substituiert, was die Dimerisierung nach der Oxidation blockiert und so zu reversiblen Cyclovoltammogrammen führt. Neue, unveröffentlichte Ergebnisse der BASF belegen allerdings, dass eine Alkylierung dieser Positionen nicht zu längeren, sondern sogar zu tendenziell kürzeren Bauteil-Lebenszeiten führt. Der Grund hierfür ist vermutlich die besonders leichte Photooxidierbarkeit der elektronenreichen, benzyliischen Position in *para*-Stellung zum Stickstoff.

Aufgrund des irreversiblen elektrochemischen Verhaltens der Verbindungen, wurden die Ionisationspotentiale (IP) nach Cardona et al.^[70] aus dem Onset der Oxidation im ersten Zyklus abgeschätzt. Um eine Reaktion mit dem Analyten zu verhindern, wurde Ferrocen als externer Standard verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Elektronenaffinität (EA) wurde nach gängiger Praxis^[68,71] aus dem Ionisationspotential und der optischen Bandlücke $\Delta E(S_1-S_0)$ abgeschätzt. Letztere wurde, da auch das Ionisationspotential in Lösung gemessen wurde, aus der Absorptionskante in *n*-Hexan bestimmt.

	Messung			Rechnung	
	$\Delta E(S_1-S_0)$ (eV) ^{xx} [±0.05 eV]	IP (eV)	EA (eV)	IP (eV)	EA (eV)
1	3.57	5.86	2.29	5.67	1.51
7	3.57	5.86	2.29	5.64	1.75
8	3.59	5.91	2.31	5.70	1.91
13	3.58	5.88	2.30	5.79	1.61
14	3.59	5.93	2.33	5.75	1.77
15	4.09	5.98	1.89	6.09	1.76
16	4.09	5.96	1.87	6.09	1.67

Tabelle 5 Aus den Cyclovoltagrammen bestimmte Potentiale der Dibenzofurofurane.
 $IP = (E(\text{Onset Ox. vs. } Fc^+/Fc) + 5.1) \text{ eV}$, $EA = IP - \Delta E(S_1-S_0)$

Es ist zu erkennen, dass sich die experimentell bestimmten Potentiale der Zielverbindungen kaum unterscheiden. Die Ionisationspotentiale der Carbazol-Derivate sind aufgrund der hohen Elektronendichte dieser Molekülgruppen ca. 0.1 eV kleiner als die der Tetraphenylsilyl-Derivate. Dieser Trend ist auch bei den gerechneten Ionisationspotentialen erkennbar, allerdings fällt der Unterschied mit ca. 0.3 eV hier deutlicher aus. Darüber hinaus ist die Elektronenaffinität der Tetraphenylsilyl-funktionalisierten Derivate trotz sehr ähnlicher Triplettenergien signifikant, nämlich um ca. 0.4 eV kleiner, als die der Carbazol-Derivate.

Beim Vergleich der gemessenen Elektronenaffinitäten mit den DFT-Rechnungen fällt auf, dass die berechneten Werte zwischen 0.1 und 0.8 eV kleiner sind. Diese Abweichung kommt dadurch zustande, dass bei der Abschätzung der Elektronenaffinität aus dem Ionisationspotential und der optischen Bandlücke *de facto* die Energie des LUMO und nicht die Elektronenaffinität bestimmt wird. Die zunehmende Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei der Reduktion eines Moleküls wird so vernachlässigt. Die erhaltenen Elektronenaffinitäten sind somit lediglich als obere Grenze der tatsächlichen Werte zu sehen. Mit zunehmender Molekülgröße wird der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung kleiner und der abgeschätzte Wert nähert sich dem realen Wert an. Gut zu beobachten ist dies in der Reihe **1-7-8**: Da sich deren optische Bandlücke kaum unterscheidet, bleibt auch die abgeschätzte Elektronenaffinität gleich. Der berechnete Wert weicht für das relativ kleine Molekül stark vom abgeschätzten Wert ab (1.51 und 2.29 eV); beim Übergang zu den größeren Molekülen **7** und **8** nähert er sich diesem jedoch immer mehr an (1.75 zu 2.29 eV und 1.91 zu 2.31 eV). So ergeben sich für die Dibenzofurofurane Transportlevel von ca. 5.9 eV (Löcher) und 1.5 bis 1.9 eV (Elektronen, berechnet). Die Werte liegen somit im selben Bereich wie die anderer Matrixmaterialien für blaue OLEDs, z.B. mCBP^{xxi} (IP: 5.71 eV, EA: 1.77 eV).^[31]

^{xx} Bestimmt aus dem Onset der Absorption in Lösung.

^{xxi} mCBP: 3,3-Di(carbazol-9-yl)biphenyl.

4.1.7 Phosphoreszente organische Leuchtdioden

Um die prinzipielle Verwendbarkeit der Zielverbindungen als Matrixmaterial in phosphoreszenten OLEDs zu demonstrieren, wurden in Kooperation mit der InnovationLab GmbH einfache OLEDs gebaut. Dabei wurde stellvertretend für die Verbindungsklassen je ein Carbazol- und ein Tetraphenylsilyl-Derivat (**7** und **16**) verwendet. Das Stack-Setup wurde bewusst sehr einfach gehalten und auf gängige, kommerziell erhältliche Emitter zurückgegriffen. Verwendet wurden das grün phosphoreszente Ir(ppy)₃^{xxii} und das blau phosphoreszente Flrpic^{xxiii}. Zunächst wurde mit Matrix **7** und Flrpic der einfachste mögliche Schichtstapel getestet (s. Abbildung 26).

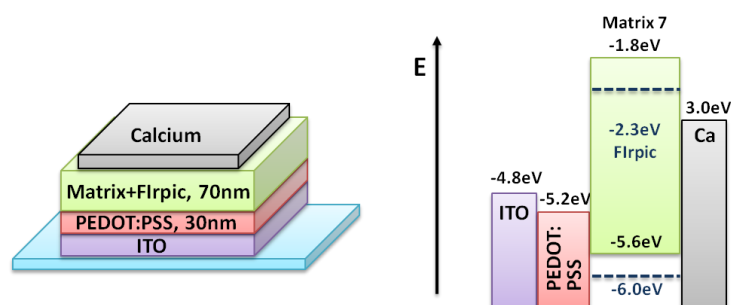


Abbildung 26 OLED-Setup **A**: Schematische Darstellung des OLED-Schichtstapels (**links**) und Energiediagramm mit den berechneten Transportleveln der verwendeten Materialien (**rechts**). Level von PEDOT:PSS und ITO aus der Literatur.^[72,73]

Da die Substanzen eigentlich für die OLED-Fertigung aus der Gasphase geplant waren, verfügen sie über keinerlei löslichkeitsvermittelnde Gruppen und neigen deshalb bei der Lösungsprozessierung zur Kristallisation. Die inhomogene Morphologie der Filme (s. Abbildung 28, inset) führte in vielen Fällen zu Kurzschlüssen bei höheren Spannungen. Die Ergebnisse beziehen sich deshalb im Folgenden immer auf das beste, funktionierende Bauteil. Die Diode mit Stack-Setup **A** zeigte eine sehr hohe Einschaltspannung (13.5 V @ 1 cd/m²) und eine niedrige maximale Leuchtdichte (5.2 cd/m² @ 19 V). Der Grund hierfür ist die sehr hohe Injektionsbarriere in die Emissionsschicht für Löcher wie auch für Elektronen. Um diese zu verringern wurde eine Lochinjektionsschicht aus MoO₃ und eine Elektroneninjektions bzw. -transportschicht aus TBPI^{xxiv} mittels Gasphasenprozessierung eingeführt. Auf diese Weise konnte für Flrpic die Einschaltspannung deutlich gesenkt (9.0 V @ 1 cd/m²) und die maximale Leuchtdichte verdreifacht werden (15.5 cd/m² @ 15 V) (s. Abbildung 28, links).

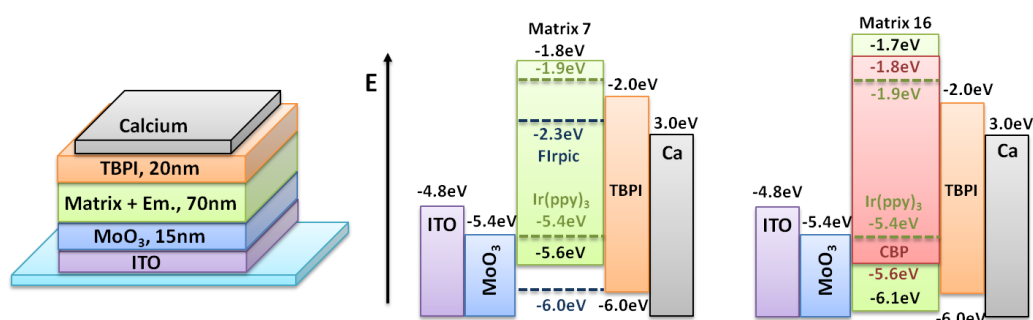


Abbildung 27 OLED-Setup **B**: Schematische Darstellung des OLED-Schichtstapels (**links**) und Energiediagramm mit den berechneten Transportleveln der verwendeten Materialien (**rechts**). Level von MoO₃ und ITO aus der Literatur.^[72,73]

^{xxii} Ir(ppy)₃: *Facial*-tris(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})iridium(III).

^{xxiii} Flrpic: Bis(2-(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'})iridium(III)picolinat.

^{xxiv} TBPI: 1,3,5-(tris-(N-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzol.

Mit dem optimierten Setup wurden weitere Dioden mit Ir(ppy)₃ als Emitter hergestellt um stellvertretend mit **7** und **16** die Carbazol- und Tetraphenylsilyl-Derivate zu vergleichen. Bei der Verwendung von **7** als Matrix wurden eine maximale Leuchtdichte von 620 cd/m² bei 16.8 V und eine niedrige Einschaltspannung von 5.5 V (1cd/m²) erreicht. Die höhere Leuchtdichte gegenüber dem Flrpic-Bauteil ist dabei allerdings teilweise der höheren Gewichtung des grünen Lichts im Vergleich zu blauen Licht bei der Leuchtstärke geschuldet. Matrixmaterial **16** zeigte sowohl eine wesentlich niedrigere maximale Leuchtdichte (29 cd/m² @ 15 V), als auch eine höhere Einschaltspannung (9.4 V @ 1 cd/m²). Dies lässt sich durch die kleinere Elektronenaffinität und die damit verbundene größere Injektionsbarriere für Elektronen begründen. Letzteres führt zu einer unausgeglichene Ladungsträgerdichte und damit zu einer niedrigeren Effizienz. Zum Vergleich wurde ein weiteres Bauteil mit dem kommerziell erhältlichen Matrixmaterial CBP^{xxv} gefertigt. Dieses zeigte eine höhere maximale Leuchtdichte von 1800 cd/m² bei 19.2 V. Die Einschaltspannung war ebenfalls höher (7.6 V @ 1 cd/m²), allerdings war dies der höheren Schichtdicke bei diesem Bauteil geschuldet (s. Abbildung 28, rechts).

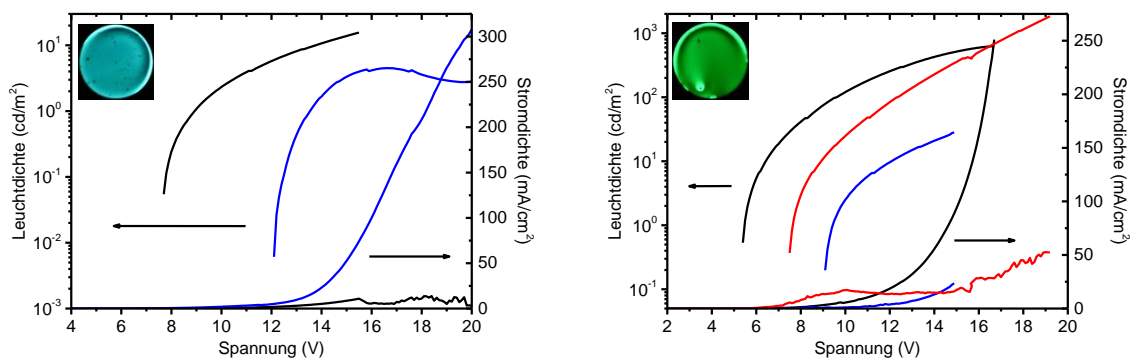


Abbildung 28 Leuchtdichte-Spannungs- und Stromdichte-Spannungs-Kurven. **Links:** Emitter Flrpic und Matrix **7** mit OLED-Setup **A** (blau), und **B** (schwarz). **Rechts:** Emitter Ir(ppy)₃ und Matrix **7** (schwarz), **16** (blau) und CBP (rot). **Insets:** Photographien der OLED-Bauteile mit dem entsprechenden Emitter.

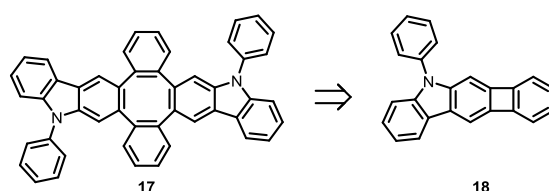
Diese Versuche zeigen, dass die Dibenzofurofurane prinzipiell als Matrix für grüne und blaue Emitter fungieren können. Die Effizienzen der Bauteile waren allerdings noch sehr gering (Matrix **7**: 0.7 lm/W @ 100 cd/m²). Der Grund hierfür ist vermutlich ein unausgeglichener Transport von Löchern und Elektronen. Dieser führt zu einer Verengung der Rekombinationszone durch deren Verschiebung an einen Rand der Emissionsschicht. Somit steigt die lokale Exzitonendichte, was zu einer Zunahme von Quenchingprozessen führt.

^{xxv} CBP: 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl.

4.2 Tetraphenylen als neue Molekülarchitektur in OLEDs

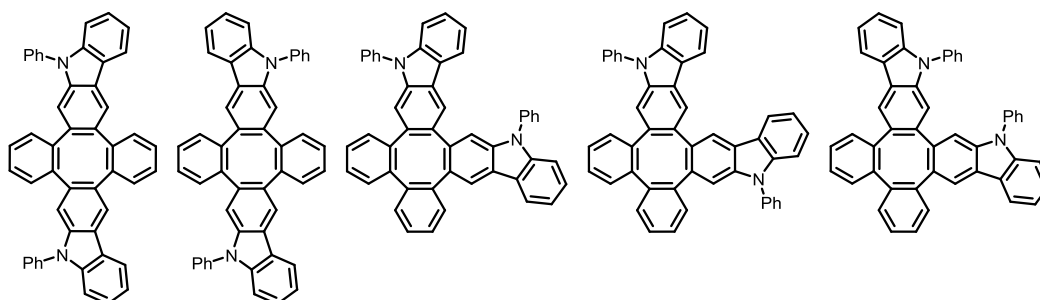
4.2.1 Auswahl der Syntheseroute

Als erste, einfache Zielstruktur dieser Verbindungsklasse wurde **17** definiert, welche laut der quantenchemischen Rechnungen eine gute Eignung als Matrixmaterial für blaue Emittersysteme verspricht (IP: 5.62 eV, EA: 1.59 eV, $\Delta E(T_1-S_0) = 3.12$ eV). Von den oben gezeigten, möglichen Syntheserouten zum Aufbau des Tetraphenylen-Grundgerüsts ist der kürzeste Weg hier die Dimerisierung des entsprechenden Biphenylens. Für Zielverbindung **17** wäre der Vorläufer somit Biphenylen **18**, welches auf verschiedenen Routen erhältlich sein sollte.



Schema 13 Retrosynthese für Zielverbindung **17**.

Eine wesentliche Folge dieser Synthesemethode ist allerdings, dass sich bis zu fünf verschiedene Konstitutionsisomere des Tetraphenylens bilden können.



Schema 14 Mögliche Konstitutionsisomere bei der Dimerisierung von Biphenylen **18** zum Tetraphenylen.

Prinzipiell kann auch ein Isomerengemisch als Transportmaterial in OLEDs zum Einsatz kommen. Es hat sogar, im Vergleich zu Reinverbindungen, wesentliche morphologische Vorteile, da eine Kristallisation so praktisch unmöglich ist. Allerdings muss ausgeschlossen werden, dass eins oder mehrere dieser Isomere im Vergleich zu den anderen über ein signifikant reduziertes Transportlevel verfügt und somit im Bauteil als Fallenzustand fungiert. Dies würde bedeuten, dass ein Ladungsträger, der auf einem solchen Molekül lokalisiert ist, aufgrund einer hohen Energiebarriere nicht auf das nächste Molekül übertragen werden kann. In der Folge würden sich Ladungsträger in der Schicht ansammeln und so ein elektrisches Feld induzieren, was letztlich zu einer wesentlichen reduzierten Effizienz des Bauteils führt.

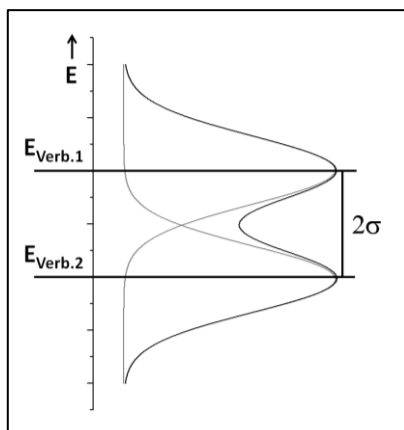


Abbildung 29 Schematische Darstellung der gaußverteilten Energieniveaus zweier Verbindungen in einem amorphen Film.

Die Energieniveaus der Moleküle einer Verbindung sind aufgrund der unterschiedlichen Umgebung in einem amorphen Film nicht gleich, sondern näherungsweise gaußverteilt (s. Abbildung 29).^[74] Ist der energetische Abstand zweier Verbindungen größer als die doppelte Standardabweichung 2σ , überlappen die Verteilungen nur noch sehr wenig und die Ladungsträger bewegen sich in einer OLED ausschließlich über die energieärmere Verbindung. Liegt diese nun in sehr viel geringerer Konzentration als die energiereichere Verbindung vor, fungieren die Moleküle dieser Verbindung als Fallenzustand.

F. May et al.^[40] haben diese Energieverteilung simuliert und für ein typisches OLED-Material (BTDF^{xxvi}) eine Breite $\sigma = 0.12$ eV bestimmt. Die einzelnen Isomere dürfen sich also in grober Näherung um maximal 0.24 eV unterscheiden, damit sich ihre

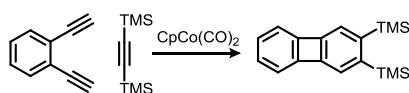
Energieverteilungen signifikant überlappen und kein Isomer als Fallenzustand fungiert.

Die Potentiale der möglichen Isomere von Tetraphenylen **17** wurden deshalb ebenfalls berechnet. Es stellte sich heraus, dass der Energieunterschied im Ionisationspotential eines beliebigen Isomers zu seinem energetisch ähnlichsten Isomer maximal 0.12 eV beträgt, also signifikant weniger als die theoretische Grenze von 0.24 eV. Das Isomeregemisch von Tetraphenylen **17** sollte sich also als OLED-Material verwenden lassen, ohne dass das Auftreten von Fallenzuständen befürchtet werden muss.

In der folgenden Diskussion handelt es sich bei den Tetraphenylenen immer um die Mischung der verschiedenen Konstitutionsisomere. Aus Darstellungsgründen wird stellvertretend nur ein Isomer abgebildet.

4.2.2 Synthese der Biphenylen-Vorläufer

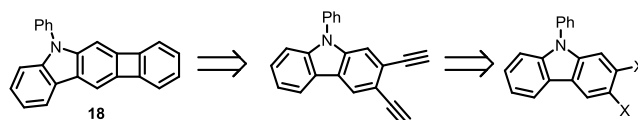
Der Aufbau des Biphenylen-Gerüsts erfolgt am einfachsten über die Cyclotrimerisierung eines terminalen *ortho*-Dialkyls mit Bistrimethylsilylacetylen (BTMSA) nach Vollhardt.^[57]



Schema 15 Vollhardt-Cyclisierung zum Bistrimethylsilylbiphenylen

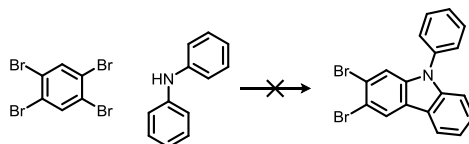
Das Ziel war deshalb zunächst die Synthese eines 2,3-Dihalogen-carbazols, aus welchem durch doppelte Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen und darauffolgende Entschützung das entsprechende terminale *ortho*-Dialkin zu erhalten wäre:

^{xxvi} BTDF: 2,8-Bis(triphenylsilyl)dibenzofuran.



Schema 16 Mögliche Retrosynthese für das Biphenylen **18**.

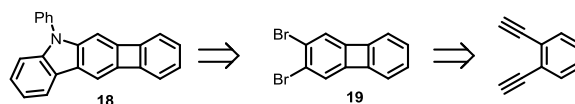
Hierfür wurde versucht, die von Ackermann et al.^[75] publizierte Carbazolsynthese aus Diarylaminen und 1,2-Dihalogenarylen auf 1,2,4,5-Tetrabrombenzol zu übertragen:



Schema 17 Erfolgreiche Carbazolsynthese nach Ackermann et al.

Obwohl zahlreiche Katalysatorsysteme getestet wurden, konnte höchstens minimaler Umsatz im GC-MS beobachtet werden.

Alternativ wurde deshalb versucht, zuerst das Biphenylensystem aufzubauen, um dann später in der Reaktionssequenz mittels obiger Synthese die Carbazoleinheit zu bilden:



Schema 18 Mögliche Retrosynthese für Biphenylen **18**.

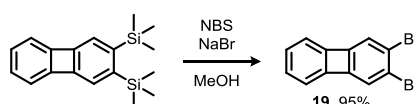
Hierzu war zunächst die Synthese von 1,2-Diethynylbenzol nötig. Dieses wurde *via* Corey-Fuchs-Reaktion,^[76] ausgehend von *ortho*-Phthalaldehyd in einer guten Ausbeute von 79% über zwei Stufen erhalten. Das Aufskalieren der Reaktion erwies sich allerdings als schwierig, weshalb alternativ die Synthese mittels Sonogashira-Reaktion eines 1,2-Dihalogenbenzols mit Trimethylsilylacetylen getestet werden sollte. Da die Endstufen für die Herstellung von OLEDs im Grammmaßstab gebraucht werden, erschien die Verwendung von 1,2-Diodbenzol als zu unökonomisch. Deshalb sollte auf die durchaus literaturbekannte Route, ausgehend von günstigem 1,2-Dibrombenzol zurückgegriffen werden.^[77,78] Die publizierten Ausbeuten von bis zu 95 % inklusive Entschützung konnten dabei zunächst in keinem Falle nachvollzogen werden. Auch wesentlich verlängerte Reaktionszeiten und höhere Katalysatorladungen führten nur zu einem geringen Anteil an gewünschtem Produkt; hauptsächlich trat Einfachsubstitution auf. Den Durchbruch brachte hier die Verwendung des elektronenreichen Liganden Tris(*tert*-butyl)phosphin,^[79] eingesetzt als sein luftstabiles HBF₄-Salz. Hiermit wurde vollständiger Umsatz und auch im 20 g-Maßstab sehr gute Ausbeuten erzielt.

Katalysator	Ligand	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , CuI	PPh ₃	NEt ₃ : THF (1:1)	20h @ 70°C	<10%
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , CuI	PPh ₃	(iPr) ₂ NH : Toluol (1:1)	28h @ 70°C	<10%
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , CuI	PPh ₃	Piperidin	18h @ 50°C, 7h @ 80°C	<10%
Pd(PPh ₃) ₄ , CuI	-----	(iPr) ₂ NH : Toluol (1:1)	7h @ 80°C	<10%
Pd(dba) ₂ , CuI	HP(tBu) ₃ BF ₄	(iPr) ₂ NH : THF (1:3)	88h @ 60°C	97%

Tabelle 6 Getestete Reaktionsbedingungen für die Synthese von 1,2-Bis(trimethylsilylethynyl)benzol *via* Sonogashira-Reaktion.

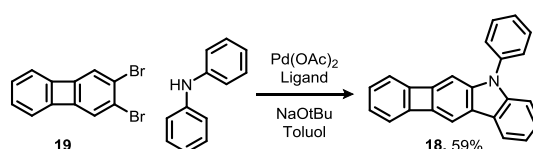
Nach Entschützung wurde das erhaltene 1,2-Diethynylbenzol mittels Vollhardt-Cyclisierung^[57] mit BTMSA in 2,3-Bis(trimethylsilyl)biphenylen überführt. Die Ausbeuten dieser Reaktion sind stark abhängig von der Konzentration des Edukts im Reaktionsmedium BTMSA. Nur bei sehr großen Verdünnungen kann die unerwünschte Reaktion zweier Diethynylbenzol-Moleküle ausgeschlossen werden. Aufgrund dessen erwies sich dieser Schritt als durchaus problematisch im Zuge der Aufskalierung der Synthesesequenz, da in großen Maßstäben offensichtlich nicht bei gleich hoher Verdünnung gearbeitet werden kann.^[80] Da diese Reaktion zum Aufbau des Biphenylengerüsts allerdings alternativlos ist (alle anderen Versuche, z.B. durch Arin-Dimerisierung^[81] konnten nicht realisiert werden) wurde die Synthese weiterhin durchgeführt, wobei in 10 g-Ansätzen Ausbeuten von ca. 60% erzielt wurden.

Die Überführung der TMS-Gruppen in Bromatome nach den Bedingungen von Hillard und Vollhardt^[82] mit Brom und Pyridin in CCl₄ verliefen zunächst nicht zufriedenstellend, da zahlreiche Nebenprodukte auftraten. Hier gelang eine wesentliche Verbesserung durch Verwendung von NBS und Natriumbromid in Methanol.^[83] Die Reaktion lieferte so fast quantitativ das gewünschte Produkt 2,3-Dibrombiphenylen:



Schema 19 Synthese von 2,3-Dibrombiphenylen

Als nächstes sollte in einer Buchwald-Hartwig-Reaktion mit anschließendem Ringschluss unter C-H-Aktivierung^[75] die Synthese des Carbazolteils erfolgen:



Schema 20 Synthese von Biphenylen **18** nach L. Ackermann et al.

Von entscheidender Bedeutung war hier die Wahl des Liganden. Während mit den von Ackermann et al.^[75] verwendeten Liganden PCy₃ und PPh₃ kein bzw. nur sehr wenig Umsatz erfolgte, konnte das Produkt **18** schließlich mit P(tBu)₃ als Ligand in guter Ausbeute (59%) erhalten werden.

Die gelben Kristalle des Biphenylens **18** wurden im Anschluss mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Dabei fiel auf, dass **18** ein Fischgrätmotiv ausbildet, ähnlich dem von Pentacen, einem der erfolgreichsten Materialien für organische Feldeffekttransistoren. Im Gegensatz zu Pentacen, ordnet sich **18** allerdings paarweise an, wobei der Abstand der Moleküle eines Paares 3.45 Å beträgt. Dies entspricht fast exakt dem doppelten van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff (3.40 Å), welcher in der Literatur als idealer Abstand für starke elektronische Kopplung beschrieben wird.^[84] Der Winkel zwischen zwei Molekülpaares beträgt 75°.

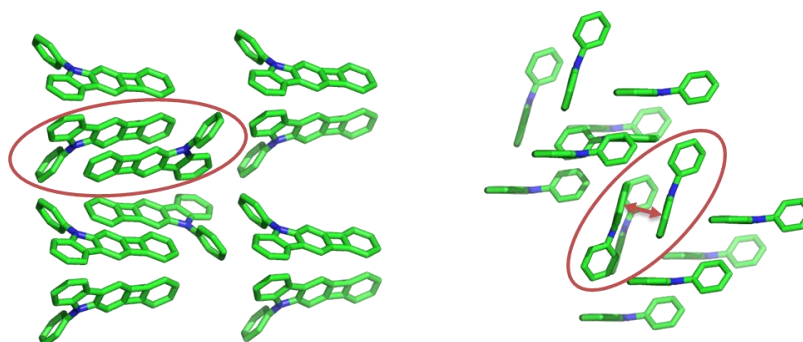
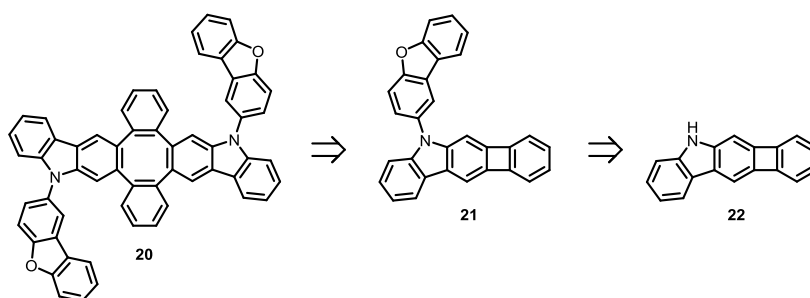


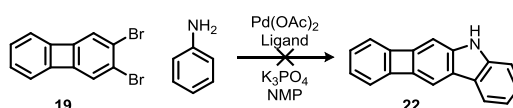
Abbildung 30 Kristallstruktur des Biphenylens **18** aus zwei verschiedenen Perspektiven. Gekennzeichnet sind die antiperiplanar angeordneten Molekülpaares und deren Abstand.

Von Zielverbindung **17** wurden aufgrund der elektronenreichen Carbazolgruppen in erster Linie lochleitende Eigenschaften erwartet. Da ein Matrixmaterial aber sowohl gute Loch- als auch Elektrontransporteigenschaften aufweisen soll, wurde Zielverbindung **20** definiert, die durch Einführung von Dibenzofuraneinheiten auch für den Elektrontransport geeignet sein sollte.^[40] Entsprechend war zunächst die Synthese des Biphenylens **21** nötig. Da die Synthese nach obiger Route aus Dibrombiphenylen und dem entsprechenden Dibenzofuran-funktionalisiertem Anilin nicht erfolgreich war, musste eine Synthese für das Biphenylen **22** gefunden werden.



Schema 21 Retrosynthese für Zielverbindung **20**.

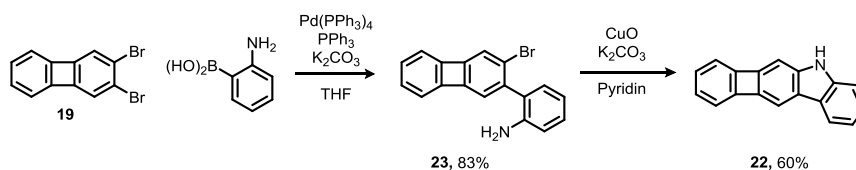
Die Synthese des Bausteins **22** nach der von Ackermann et al.^[75] publizierten Methode mit Anilin, K_3PO_4 in NMP und dem obigen Katalysatorsystem lieferte kein Produkt.



Schema 22 Getestete Synthese von Biphenylen **22**.

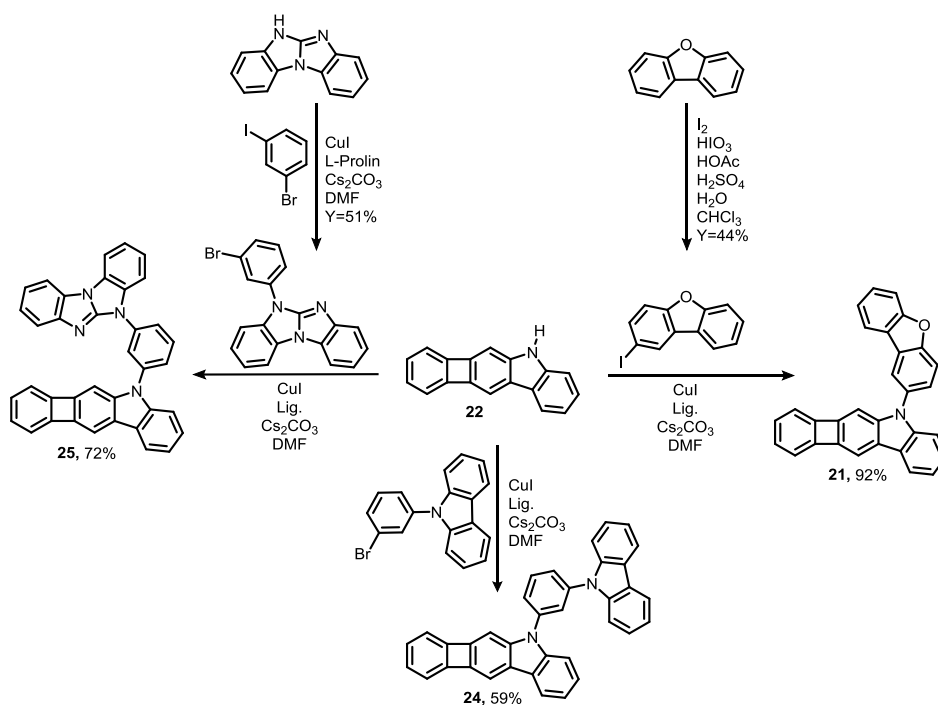
Vermutlich inseriert bei den im Vergleich zur Reaktion mit Diphenylamin höheren Reaktionstemperaturen der Katalysator in den Biphenylen-Vierring, ähnlich der Biphenylen-Dimerisierung unter Nickel(0)-Katalyse. Auch zahlreiche weitere Syntheserouten, z.B. der Aufbau des Carbazols durch Cardogan-Ringschluss,^[85] führten nicht zum gewünschten Produkt.

Mittels selektiver Monoarylierung via Suzuki-Reaktion nach Dong et al.^[86] gelang schließlich die Synthese des Intermediats **23**. Beim Ringschluss zum Carbazol mit Palladium-Katalysatoren und verschiedenen Liganden (PPh₃, P(tBu)₃, Xantphos^{xxvii}) waren die Ausbeuten jedoch zunächst nicht befriedigend. Den Durchbruch lieferte hier die Verwendung von Ullmann-Bedingungen.^[87] Aufgrund der extrem geringen Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, konnte trotz vollständigem Umsatz nur ca. 60 % Ausbeute der reinen Verbindung **22** erhalten werden.



Schema 23 Synthese des Biphenylens **22**.

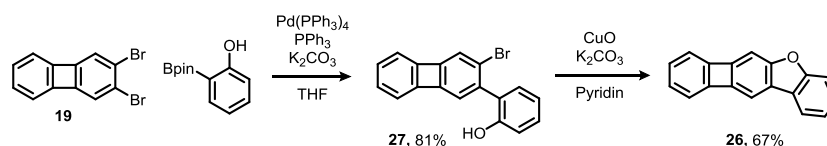
Aus Biphenylen **22** konnte daraufhin mittels Ullmann-Kupplung Biphenylen **21**, sowie zwei weitere Derivate, **24** und **25**, erhalten werden. Beide sind zum bessern Ladungstransport mit Molekülgruppen, welche gute Lochtransporteigenschaften aufweisen funktionalisiert: **24** durch eine weitere Carbazol- und **25** durch eine Benzimidazo[1,2-a]benzimidazol-Einheit.^[88]



Schema 24 Synthese der Biphenylene **21**, **24** und **25**.

^{xxvii} 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene.

Auf gleichem Weg wie Biphenylen **22** wurde auch Biphenylen **26** durch selektive Monoarylierung mittels Suzuki-Reaktion und Ringschluss via Ullmann-Kupplung erhalten. Das entsprechende Tetraphenylen sollte aufgrund der Dibenzofuran-Einheiten in erster Linie gute Elektrontransport-Eigenschaften aufweisen.^[40]



Schema 25 Synthese des Biphenylens **26**.

Auch Biphenylen **26** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Wie schon Biphenylen **18**, zeigt auch das Derivat **26** im Kristall in ein Fischgrätmotiv, sehr ähnlich dem von Pentacen. Der Winkel zwischen den Molekülen zweier aufeinanderfolgenden Schichten beträgt 44°.

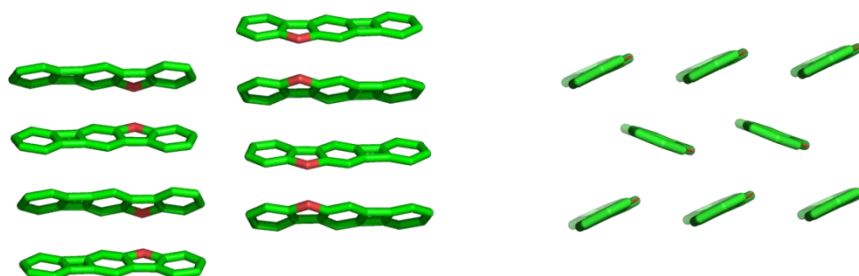
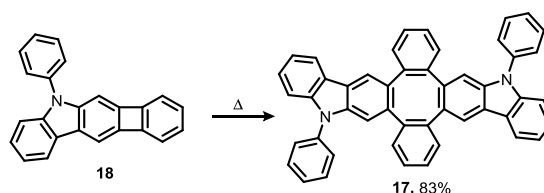


Abbildung 31 Kristallstruktur von Biphenylen **26** aus zwei verschiedenen Perspektiven.

4.2.3 Dimerisierung



Schema 26 Dimerisierung von Biphenylen **18** zum Dimer **17**.

Für die Dimerisierung von **18** zur ersten Zielverbindung **17** wurde zunächst die Methode von Schwager et al.^[59] mit Ni(COD)(PMe₃)₂ getestet, was allerdings selbst bei äquimolarem Einsatz des Nickel-Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln nur zu unbefriedigenden Ausbeuten (<40%) führte. Alternativ wurde deshalb versucht, ebenfalls analog zu Schwager et al.^[59] zunächst die Vorstufe 2,3-Bis(trimethylsilyl)biphenylen zu dimerisieren. Während diese Stufe mit sehr guter Ausbeute gelang, scheiterten alle Versuche das erhaltene Tetra-(trimethylsilyl)-tetraphenylen zu bromieren.

Deshalb wurde versucht die Dimerisierung des Biphenylens **18** thermisch durchzuführen.^[58] Hierfür wurde das Material unter Vakuum in ein Glasgefäß eingeschmolzen und in einem Ofen eine Stunde auf 400°C erhitzt. Erstaunlicherweise konnte das Tetraphenylen **17** so in guter Ausbeute erhalten werden (67 %).

Die verschiedenen Konstitutionsisomere konnten, wie erwartet, nicht getrennt werden. Das Gemisch wurde mittels UHPLC-MS analysiert und die Peaks, deren Massensignal dem Produkt entsprachen, durch Gaußkurven angenähert.

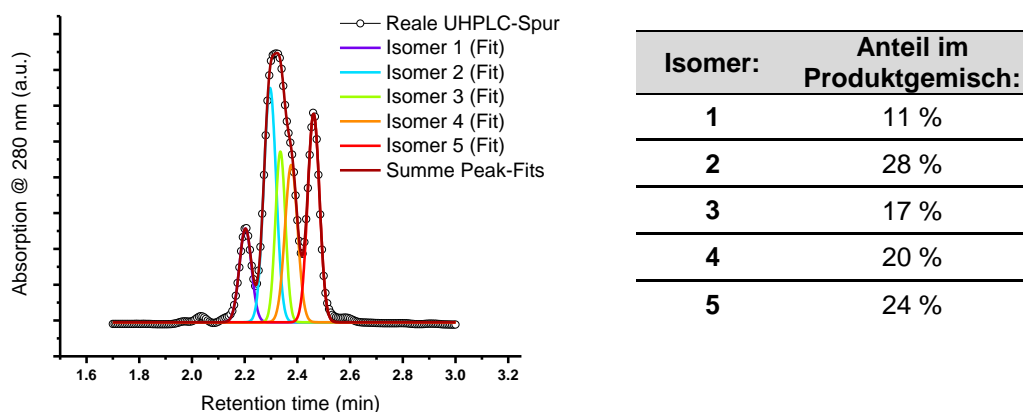
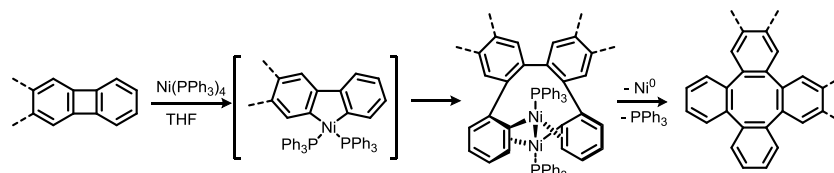


Abbildung 32 UHPLC-Spur von **17** mit Fit der Isomeren-Peaks^{xxviii} und aus den Flächenverhältnissen der Peaks berechnete Anteile am Produktgemisch.

Die beste Näherung („Fit“) wird dabei mit fünf Peaks erhalten, was nahelegt, dass tatsächlich alle fünf möglichen Konstitutionsisomere erhalten wurden. Aus den genäherten Peaks geht außerdem hervor, dass die Isomere in relativ ähnlicher Menge entstanden sind (s. Abbildung 32). Dies ist durchaus zu erwarten, da die Reaktion bei hohen Temperaturen und deshalb vermutlich über hochenergetische, radikalische Zwischenprodukte verläuft und somit wenig selektiv ist.

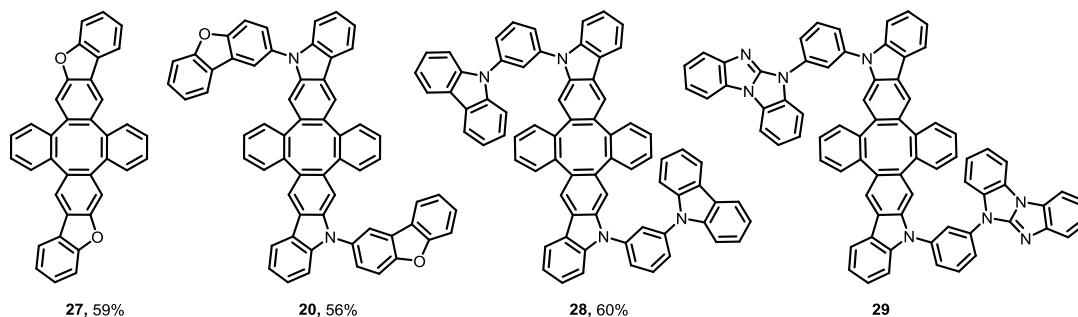
Bei komplexeren Biphenylen-Derivaten wie **21** lieferte die thermische Dimerisierung allerdings kein Produkt. Die Dimerisierung gelang jedoch in Anlehnung an Eisch et al.^[89] mit $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, welches *in situ* aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und PPh_3 hergestellt wurde. Dieses inseriert bereits bei Raumtemperatur in den Biphenylen-Vierring, gefolgt von Dimerisierung zur entsprechenden tiefgrünen Tetrabenzol-1,2-dinickelocen-1,2-bis(triphenylphosphin)-Spezies. Letztere wurde nicht isoliert, sondern die Lösung direkt in der Mikrowelle erhitzt. Durch reduktive Eliminierung wird der Ring zum Tetraphenylen geschlossen.



Schema 27 Mechanismus der Nickel-vermittelten Biphenylen-Dimerisierung nach Eisch et al.

^{xxviii} Säule: BEH C18, Methode 7 min, Acetonitril in Wasser: 90-100 %.

Mit dieser Methode konnten die Dimere **20**, **27** und **28** in moderaten Ausbeuten erhalten werden. Auch hier ist ein Teil des Ausbeuteverlusts auf die geringe Löslichkeit der Materialien in gängigen organischen Lösungsmitteln und die damit verbundene schwierige Aufreinigung zurückzuführen. Die Löslichkeit von **29** war sogar so gering, dass kein Reinprodukt erhalten werden konnte. Die maximale erreichte Reinheit betrug laut UHPLC-MS ca. 90%.



Die Materialien wurden ebenfalls als Isomerenmischungen erhalten und analog zu Dimer **17** mittels UHPLC-MS analysiert.

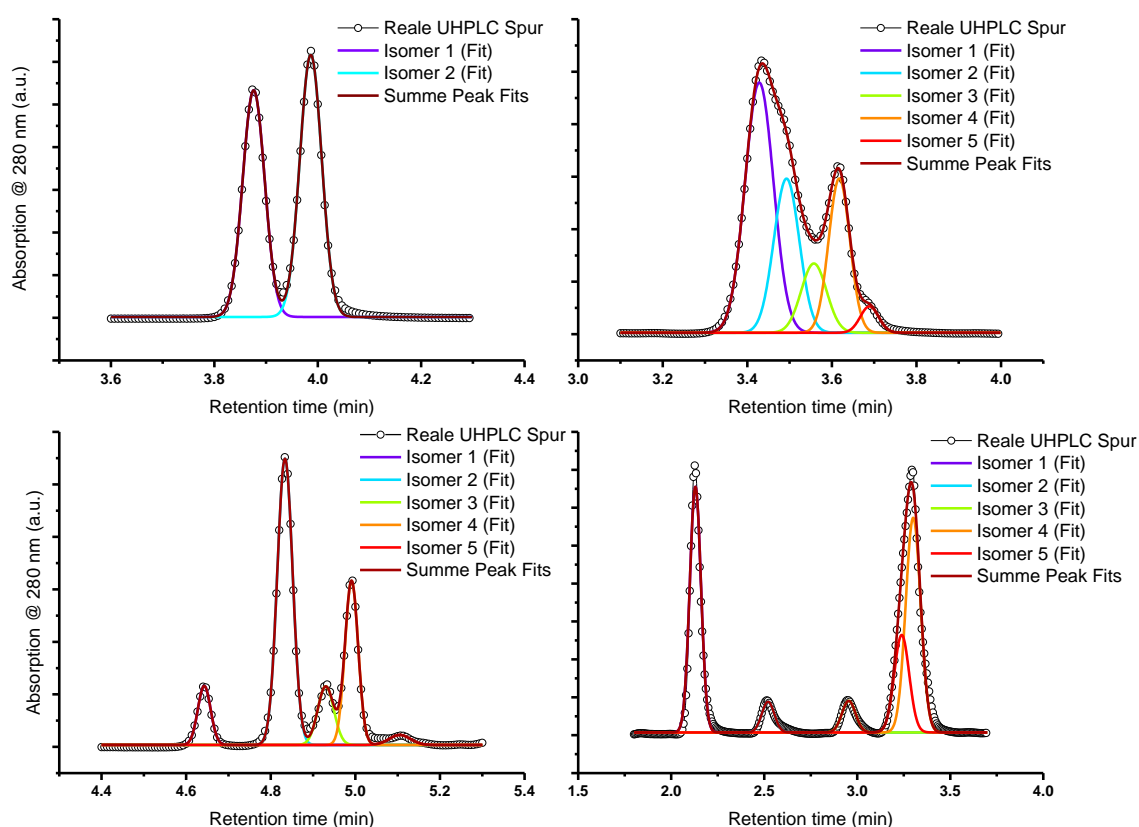


Abbildung 33 UHPLC-Spur von **27**^{xxix}, **20**^{xxix}, **28**^{xxix} und **29**^{xxx} (oben links nach unten rechts).

^{xxix} Säule: BEH C18, Methode 7 min, Acetonitril in Wasser: 90-100 %

^{xxx} Säule: BEH C18, Methode 7 min, Acetonitril in Wasser: 70-90 %

Wie zu erwarten, nimmt der Bereich der Retentionszeit, in dem die Isomere einer Verbindung liegen, mit zunehmender Molekülgröße zu. Der Grund ist der größere Unterschied der Dipolmomente der einzelnen Konstitutionsisomere bei zunehmender Molekülgröße. Während z.B. bei Dimer **20** alle Isomere im Bereich von 0.4 min eluieren, beträgt der Unterschied zwischen dem ersten und dem letzten Isomer bei Dimer **29** schon 1.5 min.

Die Produktbereiche der UHPLC-MS Spuren der Dimere wurden ebenfalls durch gaußverteilte Peaks genähert. Der Anteil der Isomere am gesamten Produktgemisch ist bei dieser Syntheseroute im Vergleich zur thermischen Dimerisierung zwar weniger gleichmäßig verteilt (s. Tabelle 7), allerdings lassen sich auch die UHPLC-MS Spuren der Dimere **20**, **28** und **29** am besten durch fünf gaußverteilte Peaks fitten. Dies deutet auch hier auf die Entstehung aller fünf möglicher Konstitutionsisomere hin. Bei Dimer **27** ist aufgrund der geringen Molekülgröße der Unterschied im Dipolmoment der einzelnen Isomere wesentlich kleiner, weshalb nur zwei Isomere in der UHPLC-MS-Spur unterschieden werden können. Vermutlich sind dies jene, bei denen die Dibenzofuran-Einheiten am Cyclooctatetraen-Gerüst cisoid und transoid stehen.

Isomer	Anteil am Produktgemisch			
	27	20	28	29
1	47 %	42 %	9 %	33 %
2	53 %	24 %	52 %	5 %
3	-	11 %	11 %	5 %
4	-	20 %	25 %	39 %
5	-	3 %	3 %	18 %

Tabelle 7 Aus den Flächenverhältnissen der gefitteten Peaks berechnete Anteile am Produktgemisch.

Um eventuelle Auswirkungen der Syntheseroute auf die Isomerenzusammensetzung zu untersuchen, wurde Dimer **17** auch mit der Nickel-vermittelten Synthese hergestellt und so Dimer **17-Ni** erhalten. Bei der Analyse des Produktgemisches mittels UHPLC-MS fiel auf, dass im Gegensatz zur thermischen Dimerisierung hier nur vier der fünf möglichen Isomere zu erkennen sind (s. Abbildung 34).

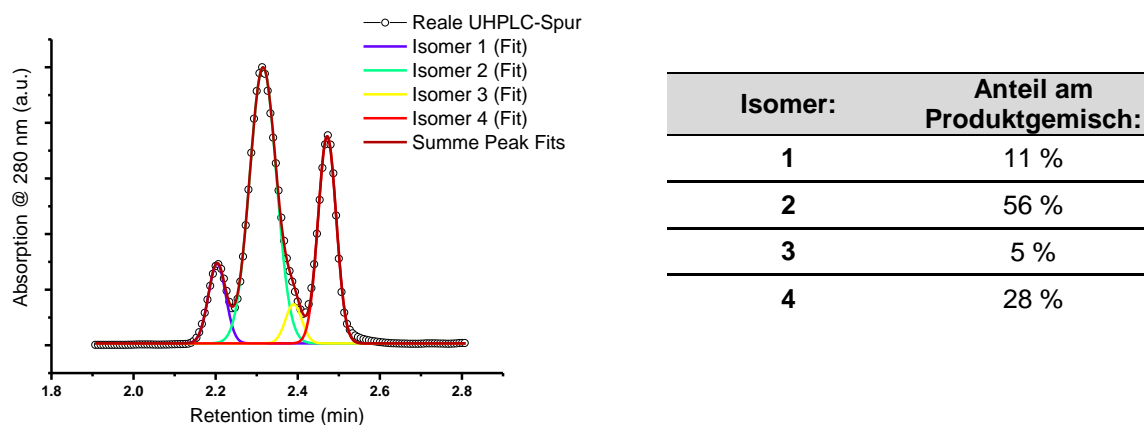


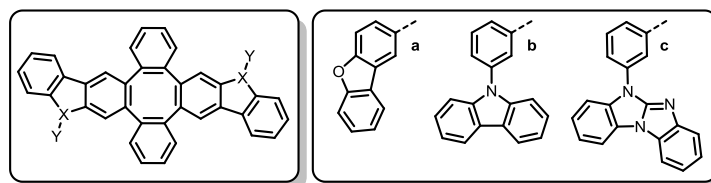
Abbildung 34 UHPLC-Spur von **17-Ni**, welches mittels Nickel-vermittelter Dimerisierung erhalten wurde, mit Fit der Isomeren-Peaks^{xxxii} und aus den Flächenverhältnissen der Peaks berechnete Anteile am Produktgemisch.

Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Mechanismen der Dimerisierungen. Während die thermische Dimerisierung über hochenergetische Zwischenstufen verläuft und deshalb wenig selektiv ist, findet bei der Nickel-vermittelten Variante der Schritt, der letztlich über die Konstitution des Endprodukts entscheidet (die Dimerisierung des Dibenzonickelols (s. Schema 27)), bei Raumtemperatur statt. Dies führt zu einer höheren Selektivität der Reaktion, weshalb offenbar ein Konstitutionsisomer kaum mehr gebildet wird.

4.2.4 Morphologische Eigenschaften

Die erhaltenen Zielverbindungen wurden analog zu den Dibenzofurofuranen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) auf ihre morphologischen Eigenschaften hin untersucht. Genau wie diese zeigen auch alle erhaltenen Dimere ein amorphes Phasenverhalten: Keine Kristallisation beim Abkühlen aus der Schmelze und einen Glasübergang beim Erwärmen der erkalteten Schmelze. Aufgrund der nicht-planaren Molekülarchitektur und dem Vorliegen als Isomerengemisch zeigen die Tetraphenylene allerdings eine im Vergleich zu den Dibenzofurofuranen wesentlich höhere Glasübergangstemperatur im Bereich von 168 - 238 °C.

^{xxxii} Säule: BEH C18, Methode 7 min, Acetonitril in Wasser: 90-100 %



Verbindung	Substitutionsmuster	T _g (°C)
17	X = N, Y = -Ph	209
20	X = N, Y = a	232
27	X = O	168
28	X = N, Y = b	221
29	X = N, Y = c	238

Tabelle 8 Glasübergangstemperaturen der Dimere.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die gewinkelte Molekülgeometrie von Tetraphenylenen ausgezeichnet geeignet ist um bei konjugierten, organischen Materialien eine stabile amorphe Phase zu induzieren, ohne dabei sp³-Zentren in das Molekülgerüst einführen zu müssen.

4.2.5 Optische Eigenschaften^{xxxii}

Die optischen Eigenschaften der erhaltenen Dimere wurden mittels UV/Vis-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie untersucht. In Lösung (*n*-Hexan, 10⁻⁶ M) unterscheiden sich die Spektren der Carbazol-Dimere **17**, **20**, **28** und **29** untereinander kaum, im Vergleich zu Dibenzofuran-Dimer **27** jedoch deutlich. Abbildung 35 zeigt deshalb beispielhaft für die erste Gruppe die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **17** in Lösung sowie die Phosphoreszenz in fester Lösung (2 wt% in PMMA) bei 5 K. Wie schon die Carbazol-funktionalisierten Dibenzofurofurane zeigen die Dimere **17**, **20**, **28** und **29** ein kurzwelliges Absorptionsmaximum zwischen 290 und 300 nm, sowie ein langwelliges, lokales Maximum um 350 nm, welches vermutlich der N-Phenylcarbazol-Gruppe zugeordnet werden kann. Das langwelligste Absorptionsmaximum des Dibenzofuran-Dimers **27** (Abbildung 35, rechts) ist als Schulter bei ca. 312 nm zu erkennen. Daneben zeigt es zwei kürzerwellige Maxima bei 295 und 303 nm.

^{xxxii} Die Fertigung der Filme und deren Charakterisierung, sowie die DFT-Rechnungen erfolgten bei der BASF SE.

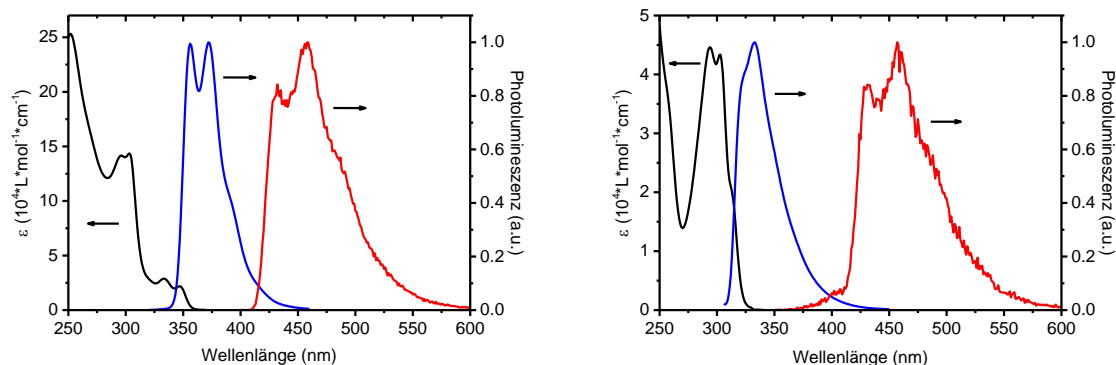


Abbildung 35 Absorption (schwarz) und Emission (blau) bei RT in *n*-Hexan (10^{-6} M) und Phosphoreszenz bei 5 K (2% in PMMA) von Dimer **17** (links) und Dimer **27** (rechts).

Die erhaltenen Materialien sind in Lösung und im Film fluoreszent. Die Emissionsspektren der Carbazol-Dimere zeigen in Lösung eine vibronische Struktur mit Maxima um 360 und 375 nm, wobei das kurzwelligere Maximum bei **29** nur als Schulter zu erkennen ist. Die Emission des Dibenzofuran-Dimers **27** ist im Vergleich dazu hypsochrom verschoben; das Maximum liegt bei 333 nm, ein zweites ist als Schulter bei ca. 322 nm zu erkennen. Wie auch bei den Carbazol-funktionalisierten Dibenzofurofuranen hat das kurzwelligste Emissionsmaximum der Dimere dieselbe Energie wie der Onset der Absorption und kann deshalb dem 0-0-Übergang von $S_1 \rightarrow S_0$ zugeordnet werden. Zur Bestimmung der Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ wurde die Phosphoreszenz der Dimere in fester Lösung (2 wt% in PMMA) untersucht. Alle Verbindungen zeigen dabei einen scharfen Onset der Emission bei ca. 431 nm, welcher vermutlich auf den 0-0-Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$ zurückzuführen ist. Erstaunlicherweise sind die Phosphoreszenzspektren aller Dimere in PMMA trotz der relativ großen strukturellen Unterschiede fast deckungsgleich (s. Anhang).

Darüber hinaus wurden die optischen Eigenschaften der Dimere im 100%-Film untersucht. Alle Verbindungen zeigten dabei eine bathochrome Verschiebung der Absorption um wenige Nanometer. Die Fluoreszenz der Dimere **17**, **20** und **27** war ebenfalls bathochrom verschoben. Der Grad der Rotverschiebung lag mit maximal 30 nm in derselben Größenordnung wie bei den Dibenzofurofuranen. Dimer **28** zeigt allerdings im 100%-Film eine wesentlich stärker bathochrom verschobene Fluoreszenz mit einem Maximum um 430 nm (s. Abbildung 36, links). Dieser Peak ist als Maximum geringer Intensität auch bei Dimer **20** zu erkennen und kommt vermutlich durch Excimer-Emission zustande. Interessanter Weise zeigt auch das *via* Nickel-vermittelte Dimerisierung hergestellte Dimer **17-Ni** diese stark bathochrom verschobene Emission um 430 nm. Die Fluoreszenz des *via* thermischer Dimerisierung gewonnenen Produktes **17** hingegen ist im Film nur um ca. 10 nm gegenüber der Lösung rotverschoben (s. Abbildung 36, rechts). Der Grund hierfür ist vermutlich die geringere Anzahl an Isomeren im Produktgemisch von **17-Ni** (s. Abbildung 34), was zu einer einfacheren Aggregation gleicher Isomere führt und deshalb die Excimer-Bildung begünstigt.

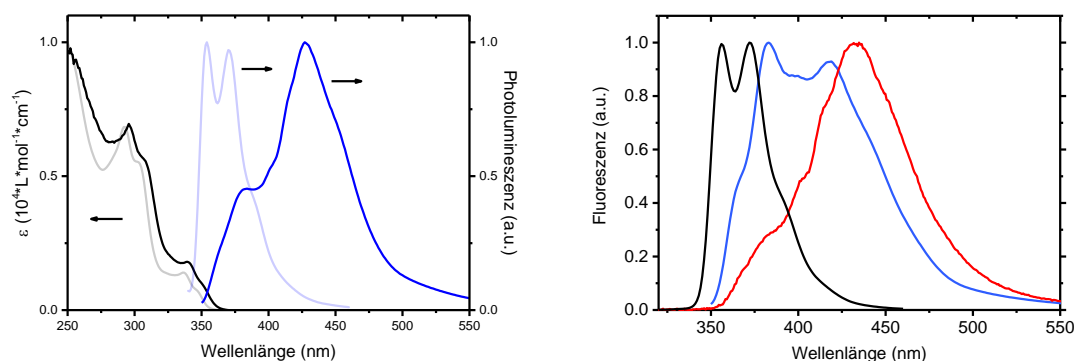


Abbildung 36 Links: Absorption (schwarz) und Emission (blau) von Dimer **28** bei RT im Film. Im Vergleich dazu die entsprechenden Spektren in Lösung (schwache Linien). **Rechts:** Fluoreszenz von Dimer **17** in Lösung (schwarz) und im Film (blau) im Vergleich zu Dimer **17-Ni** im Film (rot).

Auch die Maxima der Phosphoreszenz sind im 100%-Film im Vergleich zur festen Lösung um ca. 30nm bathochrom verschoben. Dabei zeigt nur Dimer **17** einen scharfen Onset mit einem Maximum bei 453 nm, welches somit dem 0-0-Übergang zugeordnet werden kann. Die Dimere **20**, **27** und **28** haben zwar ein ähnlich ausgeprägtes Maximum bei derselben Wellenlänge, zeigen aber auch eine Schulter niedriger Intensität um 406 nm (s. beispielhaft **27** in Abbildung 37, links). Da dieses Phänomen vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist, wird für die Berechnung der Triplettenergie die kurzwellige Kante des Hauptmaximums verwendet. Die Phosphoreszenz von Dimer **29** ist im 100%-Film sehr schwach und stark verbreitert, weshalb hier keine Triplettenergie abgeschätzt werden kann (s. Anhang).

Während die Phosphoreszenz der Batches **17** und **17-Ni** in fester Lösung (2% in PMMA) völlig identisch ist, unterscheiden sich die Spektren im 100%-Film deutlich. Das Spektrum von **17-Ni** zeigt gegenüber **17** eine wesentlich geringere Intensität und ist stark verbreitert (s. Abbildung 37, rechts). Darüber hinaus ist die Phosphoreszenz-Lebensdauer, welche in fester Lösung bei beiden Syntheserouten absolut identisch ist ($\tau_p = 3.45$ s), im 100%-Film bei **17-Ni** mit $\tau_p = 0.93$ s wesentlich kürzer als bei **17** ($\tau_p = 1.70$ s). Beides bestätigt die These, dass die Aggregation bei **17-Ni** wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei **17**. Die optischen Eigenschaften der Dimere sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

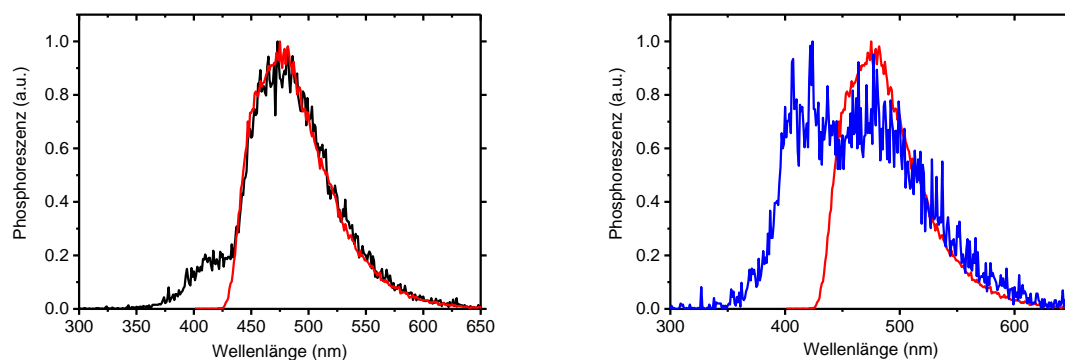


Abbildung 37 Links: Phosphoreszenz von Dimer **17** (rot) und **27** (schwarz) in fester Lösung (2% in PMMA). **Rechts:** Phosphoreszenz von Batch **17** (rot) und **17-Ni** (blau) im 100%-Film.

	Absorption λ_{onset} (nm)		Emission λ_{max} (nm)				Φ (%) [$\pm 5\%$]	
	Lsg.	100% Film	Lsg.	100% Film	2% in PMMA ^{xxxiii}	100% Film ^{xxxiii}	2% in PMMA	100% Film
Temp.	RT		RT		5 K		RT	
17 ^{xxxiv}	357	364	356, 372	382	431	453	36	7
17-Ni ^{xxxv}		365		431	431	402	40	33
20	358	366	358, 374	383	431	450	36	27
27	322	327	322, 333	363	431	458	61	49
28	355	364	354, 370	430	431	456	40	37
29	365	364	362, 375	416	431	-	42	35

Tabelle 9 Optische Eigenschaften der Dimere. Alle Messungen in Lösung wurden in *n*-Hexan durchgeführt.

Die Triplettenergien der Dimere liegen um 2.75 eV und damit knapp unter denen der Dibenzofurofurane (s. Tabelle 10).

	Messung [± 0.05 eV]		Rechnung ^{xxxvi}	
	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) ^{xxxvii} 2% in PMMA	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) ^{xxxvii} 100% Film	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) Gasphase	$\Delta E(T_1-S_0)$ (eV) Festkörper
17 ^{xxxiv}	2.88	2.74	2.98	2.92
20	2.88	2.76	3.05	2.94
27	2.88	2.71	2.98	2.95
28	2.88	2.72	2.99	2.86
29	2.87	-	2.97	2.84

Tabelle 10 Vergleich der gemessenen Triplettenergien der Dimere (aus dem kurzweiligsten Maximum der Phosphoreszenz) mit den berechneten Werten.

4.2.6 Cyclovoltammetrie

Mittels obigem Setup wurden die Cyclovoltogramme der Dimere aufgenommen. Die Carbazol-Dimere **17**, **20** und **28** zeigen dabei das oben beschriebene, irreversible Oxidationsverhalten mit Bildung einer zweiten, leichter oxidierbaren Spezies. Dimer **27** hingegen zeigt als einzige Verbindung zwei vollständig reversible Oxidationen.

^{xxxiii} Kurzweiligstes Maximum.

^{xxxiv} Synthese via thermische Dimerisierung.

^{xxxv} Synthese via Nickel-vermittelte Dimerisierung.

^{xxxvi} Jeweils des Isomers, mit dem kleinsten Triplettenergie.

^{xxxvii} Bestimmt aus dem kurzweiligsten Maximum der Phosphoreszenz.

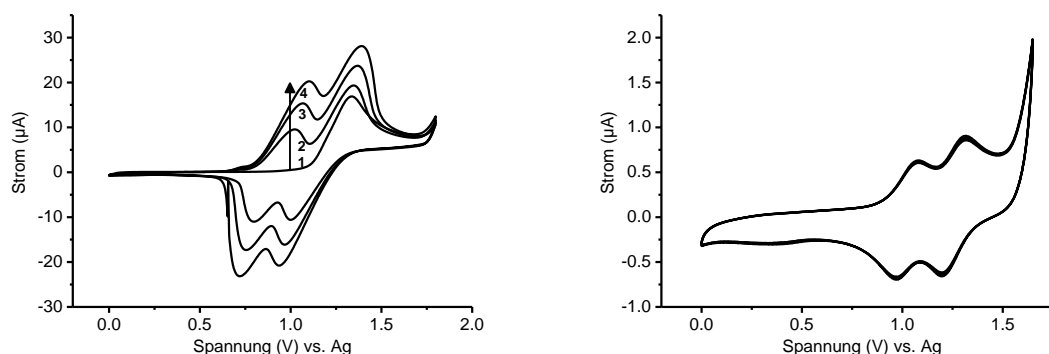


Abbildung 38 Cyclovoltammogramme der Dimere **17** (links) und **27** (rechts) in DCM (ca. 2 mM); je 4 Zyklen; Scangeschwindigkeit 0.2 V/s, Elektrolyt NBu_4ClO_4 .

Dimer **29** zeigt eine irreversible Reaktion ähnlich der anderen Carbazol-Dimere. Da **29** allerdings noch Verunreinigungen enthielt, welche in der Cyclovoltammetrie auch in geringen Konzentrationen schon zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen können, wird das Cyclovoltammogramm nicht eingehender diskutiert. Nach obiger Vorgehensweise wurden das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität abgeschätzt. Die Werte der einzelnen Dimere unterscheiden sich im Fehlerbereich der Messmethode nur geringfügig und liegen im Bereich der Dibenzofurofurane. Auffällig ist lediglich Dimer **27**, da das bestimmte Ionisationspotential hier kleiner als der berechnete Wert ist, während die Rechnungen bei den anderen Dimeren das Ionisationspotential unterschätzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

	Messung			Rechnung ^{xxxviii}	
	$\Delta E(S_1-S_0)$ (eV) ^{xxxix} [±0.05 eV]	IP (eV) [±0.1 eV]	EA (eV)	IP (eV)	EA (eV)
17	3.47	5.84	2.36	5.50	1.68
20	3.46	5.81	2.35	5.46	1.88
27	3.85	5.74 ^{xi}	1.89	6.11	1.87
28	3.49	5.96	2.47	5.50	1.80
29	3.40	5.64 ^{xli}	2.24 ^{xli}	5.45	1.73

Tabelle 11 Aus den Cyclovoltammogrammen bestimmten Potentiale der Dimere.
 $\text{IP} = (E(\text{Onset Ox. vs. Fc}^+/\text{Fc}) + 5.1) \text{ eV}$, $\text{EA} = \text{IP} - \Delta E(S_1-S_0)$.

^{xxxviii} Jeweils des Isomers, mit dem kleinsten IP / größten EA.

^{xxxix} Bestimmt aus dem Onset der Absorption in n-Hexan.

^{xi} Bestimmt aus dem Halbstufenpotential, nicht aus dem Onset, da reversible Oxidation.

^{xli} Messung aufgrund geringer Reinheit nur bedingt belastbar.

4.2.7 Phosphoreszente organische Leuchtdioden^{xlii}

Auch mit den Tetraphenylenen wurden OLEDs gefertigt. Da hier die thermische Stabilität für die Sublimation hoch genug war, wurden die Dioden aus der Gasphase prozessiert. Somit war es möglich einen mehrschichtigen OLED-Stapel zu verwenden.

➤ OLEDs mit den Tetraphenylenen 20, 27, 28

Mit den Dimeren **20**, **27**, **28** wurden OLEDs mit Flrpic als blau phosphoreszentem Emitter gebaut. Auf eine Anode aus ITO wurde zunächst eine 90 nm dicke Lochinjektionsschicht aus DPBIC und MoO₃ (9:1) abgeschieden. Die relativ hohe Dicke der Schicht dient zur Planarisierung der rauen ITO-Oberfläche, welche ansonsten zu Kurzschlüssen führen kann. Hierauf folgte eine 10 nm dicke Exzitonenblockschicht aus reinem DPBIC. Als Emissionsschicht wurde eine Mischung bestehend aus 80% Matrixmaterial, 15% Flrpic und 5% DPBIC verwendet. DPBIC dient hier zur Verbesserung der Lochinjektion in die Emissionsschicht, welche ansonsten aufgrund einer relativ hohen Energiebarriere erschwert wäre. Auf die Emissionsschicht folgten 5 nm dicken Elektronentransportschicht aus einer Mischung aus BCP und LiQ (1:1). Als Kathode wurde KF (4 nm) und Aluminium (80 nm) verwendet. Als Referenz wurde außerdem eine Diode mit TBPI als Matrixmaterial hergestellt.

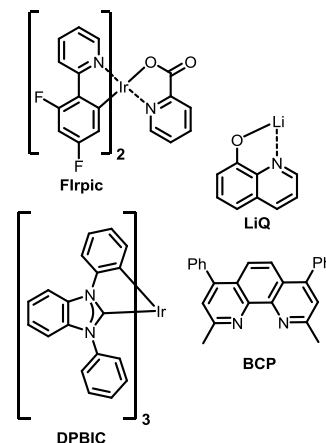


Abbildung 39 Strukturen von Bis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-N,C²)iridium(III)-picolinat (Flrpic), *fac*-Tris(1,3-diphenylbenzimidazolin-2-ylidene)iridium(III) (DPBIC), Lithiumchinolin-8-olat (LiQ) und Bathocuproin (BCP).

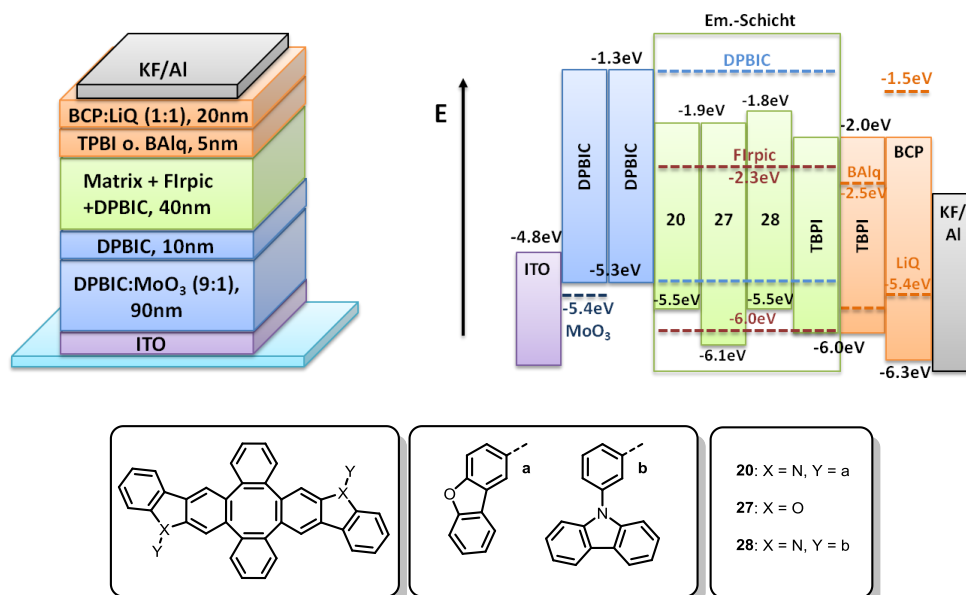


Abbildung 40 Oben: Schematische Darstellung des OLED-Schichtstapels (links) und Energiediagramm mit den berechneten Transportleveln der verwendeten Materialien (rechts). Level von ITO und MoO₃ aus der Literatur.^[72,73] **Unten:** Strukturen der als Matrix verwendeten Tetraphenylene.

^{xlii} Die Fertigung der Dioden erfolgte bei der BASF SE.

^{xliii} TBPI: 1,3,5-(tris-(N-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzol.

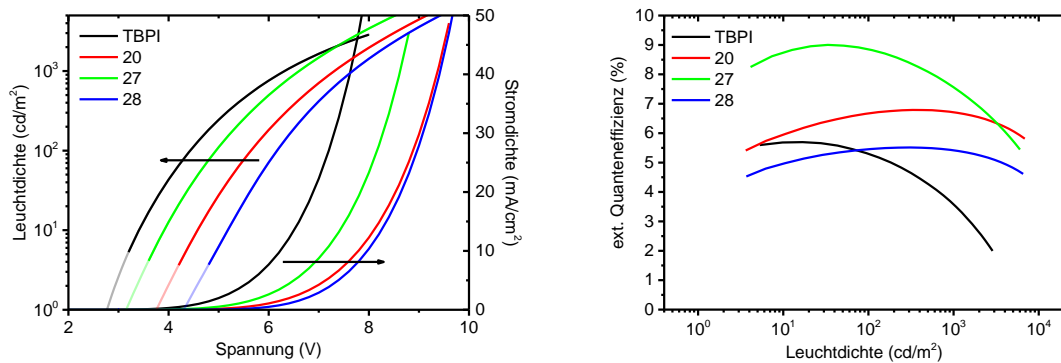


Abbildung 41 Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kurven (links). Letztere sind zu kleinen Leuchtdichten hin extrapoliert um die Einschaltspannung bei 1 cd/m^2 bestimmen zu können (schwache Linien). Ext. Quanteneffizienz-Leuchtdichte-Kurven (rechts).

Aufgrund der Dotierung der Emissionsschicht mit DPBIC kann von einer ähnlichen Lochinjektion für alle Derivate ausgegangen werden. Die Einschaltspannung wird daher in erster Linie von der Elektroneninjektion in die Emissionsschicht bestimmt. Da für das Referenzbauteil mit TBPI als Matrix keine Injektionsbarriere für Elektronen existiert, ist hier die Einschaltspannung mit ca. 2.8 V ($@ 1 \text{ cd/m}^2$) am niedrigsten. Darauf folgen **27** (3.2 V) und **20** (3.7 V), welche über eine ähnlich hohe Injektionsbarriere für Elektronen verfügen. Die höchste Einschaltspannung von 4.3 V zeigt die Diode mit Dimer **28**, welches mit 0.2 eV die höchste Injektionsbarriere für Elektronen besitzt. Die größte externe Quanteneffizienz hat das Bauteil mit Dimer **27** als Matrix (8.4% $@ 300 \text{ cd/m}^2$), gefolgt von **20** (6.8%), **28** (5.5%) und TBPI (4.7%). Diese Reihenfolge wird verständlich, wenn von einer Dominanz der Löcher in der Emissionsschicht aufgrund besserer Lochinjektion durch die DPBIC-Dotierung ausgegangen wird. Da Dimer **27** mit zwei Dibenzofuraneinheiten bessere Elektronen- als Lochtransporteigenschaften besitzt, kann es den Überschuss an Löchern durch guten Elektronentransport am besten ausgleichen. Dies führt zu einer breiten Rekombinationszone in der Mitte der Emissionsschicht und somit zu einer hohen Effizienz. Dimer **20** und **28** zeigen hingegen aufgrund der Carbazol-Gruppen bessere (**20**) bzw. viel bessere (**28**) Lochtransporteigenschaften, was zu einer Verschmälerung und Verschiebung der Rekombinationszone an die Grenzfläche zur Lochblockschicht führt. Dies resultiert in einer höheren lokalen Exzitonendichte, welche Quenching-Prozesse begünstigt und somit zu einer niedrigeren Effizienz führt. Bei TBPI dominieren in der Emissionsschicht aufgrund der wesentlich besseren Elektronentransporteigenschaften und -injektion hingegen vermutlich die Elektronen, was zu einer Verschiebung der Rekombinationszone in Richtung der Anode und so zu einer niedrigen Effizienz führt.

Die Form der Effizienz-Kurven lässt darüber hinaus vermuten, dass es bei höheren Leuchtdichten zu einer Verschiebung der Rekombinationszone in Richtung Anode kommt. Bei **20** und **28** rückt die Rekombinationszone somit weiter in die Mitte der Emissionsschicht, was zu einem vergleichsweise geringen Roll-off^{xliv} führt. Bei **27** und TBPI hingegen, bei denen die Rekombinationszone sowieso schon weiter Richtung Anode verschoben ist, tritt ein wesentlich stärkerer Roll-off auf (s. Abbildung 41).

^{xliv} Roll-off: Abnahme der Effizienz bei höheren Leuchtdichten.

Um das Problem der unausgeglichene Ladungsträgerdichten in der Emissionsschicht zu beheben, wurden weitere Dioden gebaut, bei denen durch die Verwendung von BALq statt TBPI als Lochblockschicht die Elektroneninjektion verbessert werden sollte. Während dies auf die Effizienz der Dioden mit TBPI, **20** und **27** kaum Einfluss hatte, konnte die EQE von **28** damit auf 7.5% (@ 300 cd/m²) gesteigert werden (s. Abbildung 42, links). Dies bestätigt die obige Theorie, dass die Elektroneninjektion aus TBPI in **28** aufgrund der großen Energiebarriere eingeschränkt ist. Durch die Verwendung von BALq wird die Injektionsbarriere gesenkt was zu einer höheren Stromdichte führt (s. Abbildung 42, rechts).

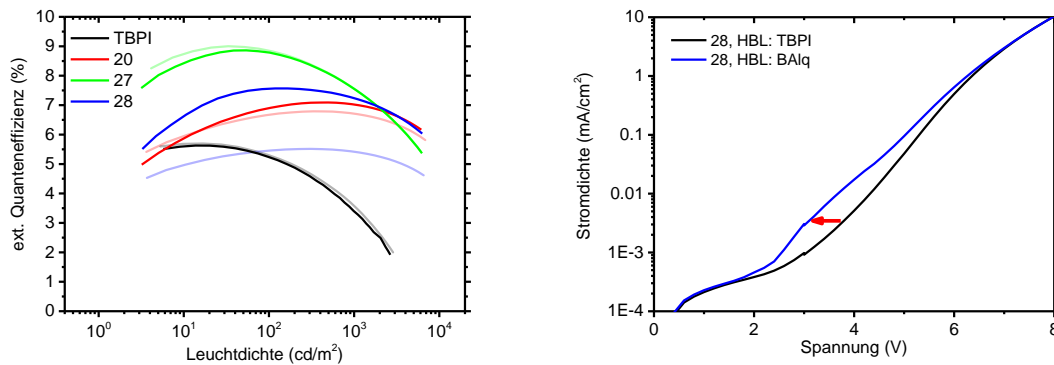


Abbildung 42 Links: Ext. Quanteneffizienz-Leuchtdichte-Kurven bei der Verwendung von BALq als HBL (schwache Linien: TBPI als HBL). **Rechts:** Stromdichte-Spannungs-Kurven der Dioden mit **28** als Matrix mit unterschiedlicher HBL.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Tetraphenylene hervorragend als Matrixmaterialien für blau phosphoreszente Emittoren geeignet sind. Die Effizienzen der Dioden mit den Dimeren **20**, **27** und **28** sind wesentlich höher als die des Referenzbauteils mit dem bekannten Matrixmaterial TBPI und liegen im Bereich der ersten Flrpic-Dioden von Forrest und Thompson.^[90] Durch die Verwendung verschiedener Lochblockschichten wird darüber hinaus offensichtlich, wie stark die Effizienz einer OLED von der exakten Optimierung des Stack-Setups abhängig ist. Es ist deshalb durchaus wahrscheinlich, dass durch weitere Optimierung des OLED-Stapels mit den Tetraphenylene noch höhere Effizienzen realisiert werden können.

➤ OLEDs mit Tetraphenylene 17

Während die akademische OLED-Forschung weiterhin in erster Linie auf eine Maximierung der Effizienz abzielt, rückt in der industriellen Forschung inzwischen eine möglichst lange Bauteillebenszeit in den Mittelpunkt des Interesses. Um die Tetraphenylene hier mit aktuellen High-Performance-Materialien vergleichen zu können, wurden mit Dimer **17** OLEDs mit einem auf Bauteillebenszeit optimierten Schichtstapel und entsprechenden Materialien aus der BASF-Forschung gebaut. Von einigen dieser Materialien können hier deshalb lediglich die Energielevel gezeigt werden (s. Abbildung 44).

Zunächst wurde die Kompatibilität der Matrixmaterialien mit dem Emittor getestet. Hierzu wurden Filme (gerakelt aus DCM-Lösung), bestehend aus Matrixmaterial und Emittor (und ggf. der inerten Matrix PMMA) gefertigt und die Quantenausbeute des Emittors in dieser Umgebung bestimmt. Als Emittor wurde ein tiefblau phosphoreszenter Emittor **Em1** ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) verwendet. Während die Quantenausbeute bei niedriger Matrixkonzentration (89% PMMA, 10% Matrix, 1% Emittor) mit 90%

sehr hoch war, wird die Emitteremission bei 96% Matrix und 4% Emitter teilweise gelöscht ($\phi = 28\%$). Vermutlich kommt dies durch eine Reduktion der Triplettenergie durch Aggregation der Matrix im Festkörperzustand, welche auch schon in den Phosphoreszenz-Spektren zu erkennen war (s. 4.2.5). Die Triplettenergie schien aber trotzdem ausreichend hoch, so dass Dioden mit dem in Abbildung 44 gezeigten Schichtstapel gefertigt wurden.

Auf eine Anode aus ITO wurde zunächst durch Rotationsbeschichtung aus wässriger Lösung das kommerziell erhältliche Polymer „Plexcore® OC AQ“ aufgebracht. Dies dient einerseits zur Verbesserung der Lochinjektion und andererseits zur Glättung der ITO-Oberfläche. Darauf wurde aus der Gasphase eine 10 nm dicke Lochtransportschicht aus einem BASF Ladungstransportmaterial (**LTM1**), p-dotiert mit MoO_3 aufgebracht. Darauf folgte eine 10 nm dicke Exzitonenblockschicht aus Dimer **17**. Als Emissionsschicht wurde zunächst eine 40 nm dicke Schicht aus **17** und dem Emitter (**Em1**, 9:1) verwendet. Darauf folgten erneut 5 nm **LTM1** als Exzitonen- bzw. Lochblocker, gefolgt von einer 20 nm dicken Elektronentransportschicht aus einer Mischung aus einem BASF Elektronentransportmaterial (**ETM1**) und Lithiumchinolin-8-olat (LiQ) (1:1). Als Kathode wurde KF (4 nm) und Aluminium (100 nm) verwendet.

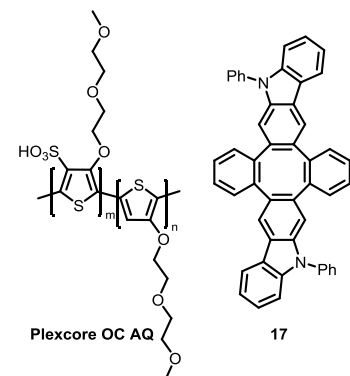


Abbildung 43 Strukturen von Plexcore® OC AQ und Dimer **17**.

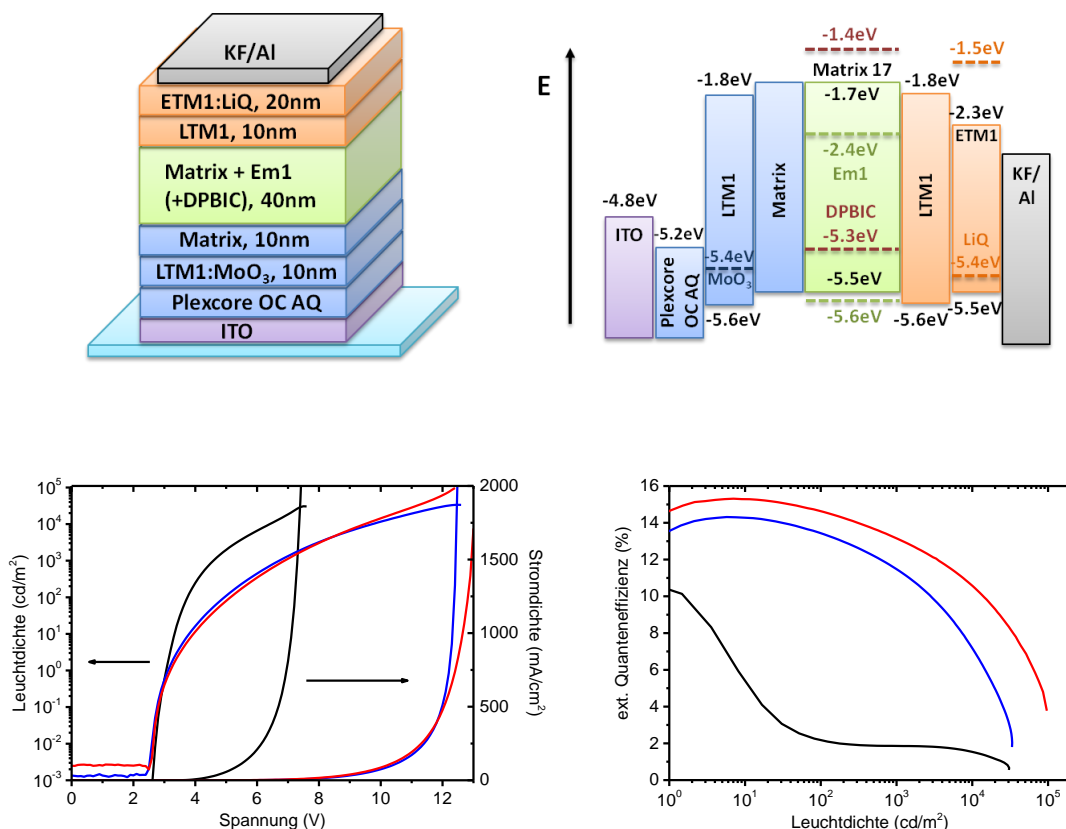


Abbildung 44 Oben: Schematische Darstellung des OLED-Schichtstapels (links) und Energiediagramm mit den berechneten Transportleveln der verwendeten Materialien (rechts). Level von ITO aus der Literatur.^[72,73] Unten: Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kurven (links) und ext. Quanteneffizienz-Leuchtdichte-Kurven (rechts) mit verschiedenen Zusammensetzungen der Emissionsschicht: Matrix **17**/Em1/DPBIC/LTM1 = 90/10/0/0 (schwarz), 85/10/5/0 (blau), 0/10/5/85 (rot).

Die Einschaltspannung mit diesem Setup war zwar mit 3.1 V (1 cd/m^2) erfreulich niedrig, allerdings war die externe Quantenausbeute mit 1.9% bei 300 cd/m^2 für ein derartiges Bauteil gering (s. Abbildung 44). Aufgrund einer im Vergleich zu den Löchern hohen Injektionsbarriere für die Elektronen wurde vermutet, dass die geringe Effizienz durch ein Ungleichgewicht der Ladungsträger in der Emissionsschicht zustande kommt. Deshalb wurden 5 % DPBIC in die Emissionsschicht eindotiert. In dieser niedrigen Konzentration fungiert DPBIC aufgrund seines im Vergleich zur Matrix leicht erhöhten HOMO als Fallenzustand für Löcher. Dies ist nötig, um die Lochmobilität in der Emissionsschicht etwas abzusenken und so ein ausgeglichenes Verhältnis der Ladungsträger zu erreichen. Auf diese Weise wurde der Stromfluss im Bauteil verringert und eine Steigerung der Effizienz auf 12.7% bei 300 cd/m^2 erreicht (s. Abbildung 44).

Dabei war die Bauteillebenszeit LT50 allerdings mit 8 Stunden bei 1000 cd/m^2 relativ gering. Um die Ursache hierfür zu klären, wurden OLEDs ohne Emittor, sogenannte „Single Carrier Devices“ gebaut (s. Abbildung 45, links). Bei den „e-only“-Bauteilen werden als Ladungstransportschichten nur Materialien mit besonders niedrigem HOMO eingesetzt, so dass nur Elektronen transportiert werden können. In „h-only“-Bauteilen werden dementsprechend nur Materialien mit hochliegendem HOMO (und LUMO) eingesetzt, so dass nur Löcher zum Ladungstransport beitragen. Auf diese Weise lassen sich unabhängig voneinander die Ladungstransporteigenschaften eines Materials für Elektronen und Löcher ermitteln. Matrixmaterial **17** zeigt dabei gute Lochtransporteigenschaften mit einer Spannung von 4.9 V für 1 mA/cm^2 (s. Abbildung 45, Mitte). Aufgrund des hoch liegenden LUMOs ist es allerdings ein schlechter Elektronenleiter (6.6 V für 1 mA/cm^2). Um die Stabilität des Materials gegenüber der einzelnen Ladungsträger abzuschätzen, wurde die Stromstärke der jeweiligen „single-carrier“-Bauteile konstant gehalten, und der Verlauf der Spannung mit der Zeit beobachtet (s. Abbildung 45, rechts). Ein starker Spannungsanstieg (oder -abfall) würde hier auf eine Instabilität des Materials gegenüber einer Ladungsträgerart hinweisen. Dies kann allerdings nicht beobachtet werden, weshalb die geringe Lebenszeit der OLED nicht auf eine Instabilität des Matrixmaterials gegenüber Löchern oder Elektronen zurückzuführen ist.

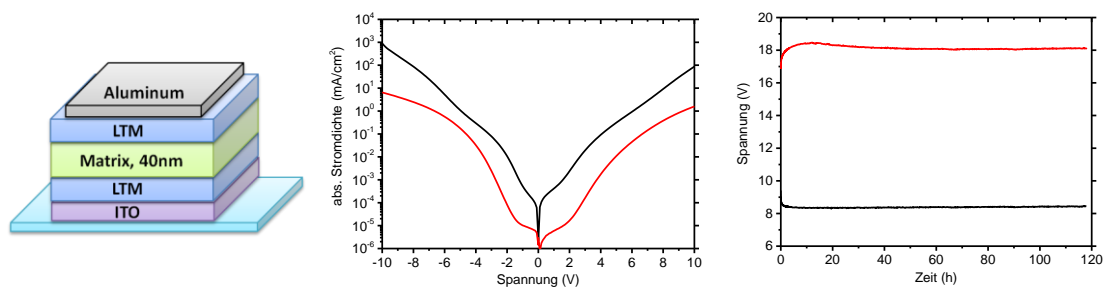


Abbildung 45 Links: Schematische Darstellung der Single Carrier Device-Schichtstapel. Für das „e-only“-Bauteil (rot) wurde als Ladungstransportmaterial mit CsCO_3 dotiertes BCP^{xlv} , für das „h-only“-Bauteil (schwarz) mit MoO_3 dotiertes DPBIC verwendet. **Mitte:** Strom-Spannungskurven. **Rechts:** Spannungsentwicklung mit der Zeit bei festem Strom.

Deshalb wurde eine weitere OLED gebaut, bei der Matrixmaterial **17** nur als Elektronenblocker verwendet wird und **LTM1** als Matrix in der Emissionsschicht. Auf diese Weise kommt **17** nicht mit Exzitonen in Berührung. Die Effizienz dieser OLED ist minimal höher als mit **17** als Matrix (14.0%), die Lebenszeit ist allerdings mit 297 h bei 1000 cd/m^2 wesentlich größer. Dies deutet auf eine Instabilität von **17** gegenüber Exzitonen hin. Aufgrund der hervorragenden morphologischen Stabilität,

^{xlv} BCP: Bathocuproin = 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin.

zusammen mit den guten Ladungstransporteigenschaften und interessanten Transportleveln, ist **17** allerdings hervorragend als Transportmaterial außerhalb der Emissionsschicht geeignet.

4.2.8 Charakterisierung der Biphenylene

Die Biphenylene **18** und **26** zeigten im Einkristall eine ähnliche Packung wie Pentacen, eines häufig verwendeten Halbleiters in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs). Um eine potentielle Eignung der Biphenylene als OFET-Material zu untersuchen, wurden die Energielevel der Verbindungen bestimmt. Hierzu wurde die Absorption der Materialien in Lösung gemessen und daraus die optische Bandlücke $\Delta E(S_1-S_0)$ abgeschätzt. Beide Verbindungen zeigen darüber hinaus eine sehr schwache Fluoreszenz ($\phi < 5\%$).

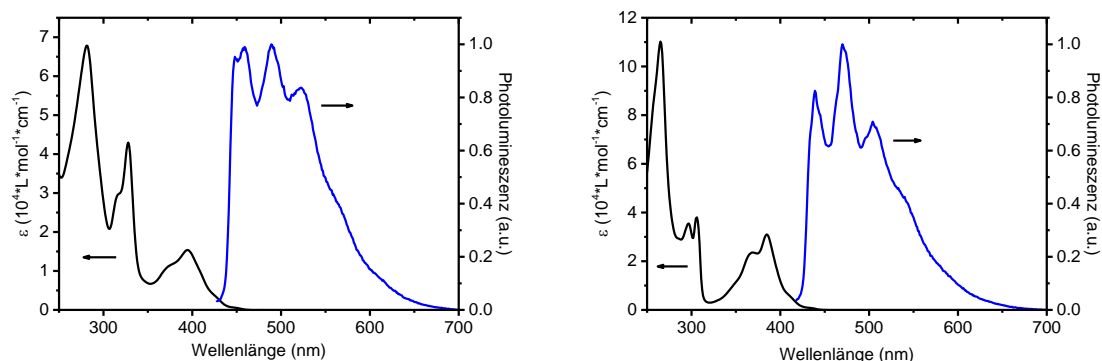


Abbildung 46 Absorption (schwarz) und Emission (blau) bei RT in *n*-Hexan (10^{-6} M) von Biphenylen **18** (links) und **26** (rechts).

Mittels Cyclovoltammetrie wurden die Ionisationspotentiale bestimmt. Beide Verbindungen zeigen vollständig reversible Oxidation. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

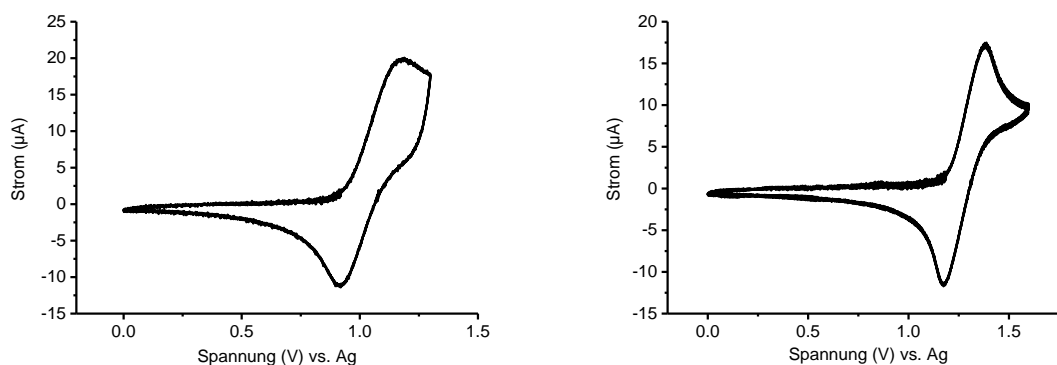


Abbildung 47 Cyclovoltammogramme der Biphenylene **18** (links) und **26** (rechts) in DCM (ca. 2 mM); je 4 Zyklen; Scangeschwindigkeit 0.2 V/s, Elektrolyt NBu_4ClO_4 .

	Absorption λ_{onset} (nm)	Emission λ_{max} (nm)	$\Delta E(S_1-S_0)$ (eV) ^{xlvi}	IP (eV) [±0.1]	EA (eV) [±0.1]
18	429	448, 489, 523	2.89	5.4	2.54
26	409	439, 470, 504	3.04	5.7	2.65

Tabelle 12 Optische Eigenschaften der Biphenylene in *n*-Hexan und die aus den Cyclovoltogrammen bestimmten Potentiale. IP = -(E(Onset Ox. vs. Fc⁺/Fc) + 5.1)eV, EA = IP + $\Delta E(S_1-S_0)$.

Die ermittelten Ionisationspotentiale der Biphenylene **18** und **26** liegen mit 5.4 und 5.7 eV im Bereich der Austrittsarbeit von Gold (5.31 eV^[91]). Dies lässt eine gute Lochinjektion aus den Goldelektroden in das Material und somit eine Verwendbarkeit als p-Halbleiter in OFETs erwarten.

4.2.9 Organische Feldeffekttransistoren

Organische Feldeffekttransistoren sind Feldeffekttransistoren, bei denen der Halbleiter zwischen den Source- und Drain-Kontakten aus einem organischen Halbleitermaterial besteht. Dementsprechend ist, im Gegensatz zu OLEDs eine hohe Leitfähigkeit des Materials das wichtigste Kriterium. In der Folge werden in OFETs eher planare, kristalline Materialien verwendet, bei denen die Leitfähigkeit durch die enge Kristallpackung besonders groß ist. Bei der Prozessierung von OFETs aus Lösung ist daher wichtig, dass die Materialien ausreichend große Kristallite bilden, die die gesamte Länge zwischen Source und Drain-Elektrode ausfüllen.

In Kooperation mit Dipl. Chem. Fabian Paulus wurde versucht, aus den Biphenylenen **18** und **26** Filme zu erhalten, welche diese Voraussetzung erfüllen. Als problematisch stellte sich hierbei die geringe Löslichkeit der Materialien in den für Spin-coating gängigen Lösungsmitteln heraus. Trotzdem konnten mit Biphenylen **26** aus Chlorbenzol homogene Filme mit ausreichend großen Kristalliten erhalten werden. Biphenylen **18** zeigte unter diesen Bedingungen hingegen keinerlei Kristallisation und eine inhomogene Filmbildung, was vermutlich auf die verdrillte Konformation der Phenylgruppe zurückzuführen ist, welche eine Aggregation verhindert.

Mittels einer bottom contact/top-gate Architektur^{xlvi} wurden mit Biphenylen **26** OFETs gefertigt,^[92] welche eine durchschnittliche Ladungsträgermobilität von $\mu_{\text{hole}} = (6.1 \pm 3.2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Schwellspannung von $V_{\text{th}} = -(30 \pm 2) \text{ V}$ und ein on/off-Verhältnis von 10^4 - 10^5 zeigten. Die Mobilität nimmt dabei mit abnehmender Kanallänge zu. Dies bestätigt die mikroskopische Beobachtung, dass die Kristallite sehr klein sind - in etwa in der Größenordnung der Kanallänge. Die gemessenen Werte liegen damit zwar mehr als zwei Größenordnungen unterhalb derer aktueller High-Performance-Materialien,^[93] sind angesichts der extrem kleinen Kristallite und ohne jegliche Optimierung aber durchaus beachtlich. Eine Verbesserung könnte hier die Prozessierung aus der Gasphase bringen, was z.Z. untersucht wird.^[92]

^{xlvi} Bestimmt aus dem Absorptionskante in *n*-Hexan.

^{xlvi} PFBT beschichtete Goldkontakte als Source- bzw. Drain-Elektrode, Isolator Cytop, W = 1000 μm , L = 50 μm , Silber Gate-Elektrode. Transistorfertigung und -Charakterisierung unter Stickstoff-Atmosphäre.

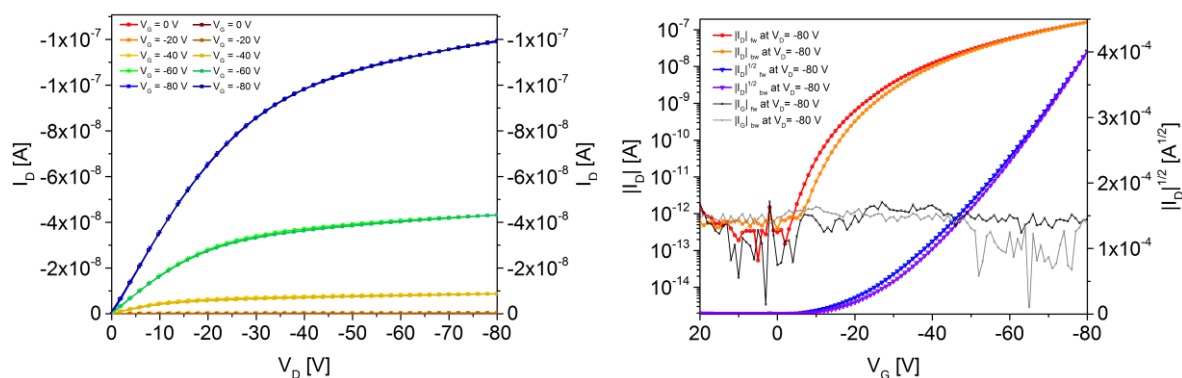
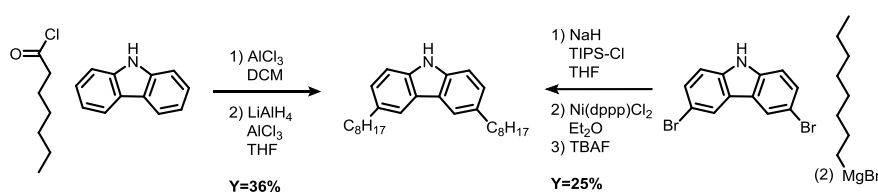


Abbildung 48 Ausgangskennlinien (links) und Transferkennlinien (rechts) eines aus Biphenylen **26** hergestellten Feldeffekttransistors. V_D und I_D : Spannung bzw. Strom zwischen Source- und Drain-Kontakt; V_G : Gatespannung.^[92]

4.3 TADF-Emitter für lösungsprozessierte OLEDs

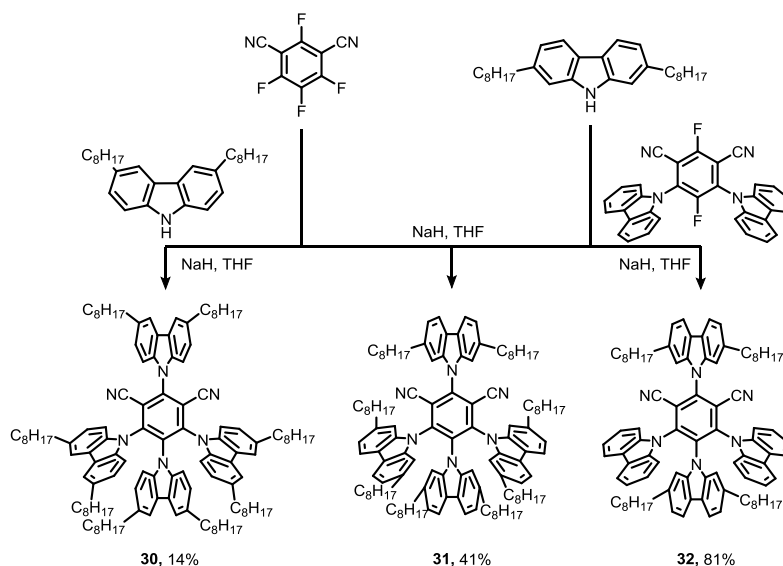
4.3.1 Synthese der Emitter

Um die von Adachi^[26] publizierten Carbazoldicyanobenzol- (CDCB) Emittersysteme besser organolöslich und damit Flüssigphasen-prozessierbar zu machen, wurden die Verbindungen mit Alkylgruppen funktionalisiert. Am besten schienen hierfür die 3,6-Positionen der Carbazol-Gruppen geeignet, da eine Funktionalisierung dort besonders einfach möglich ist. Es wurden deshalb zwei in der Literatur verwendete Routen getestet: die Friedel-Crafts-Acylierung mit einem entsprechenden Alkylcarbonsäurechlorid an unsubstituiertes Carbazol,^[94] sowie ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3,6-Dibromcarbazol mittels Kumada-Kupplung mit Alkyl-Grignardverbindungen.



Schema 28 Getestete Routen zu 3,6-Dialkylcarbazolen.

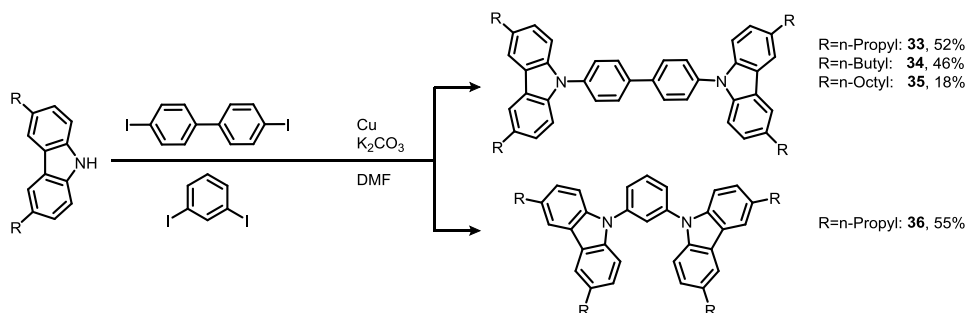
Aufgrund der besseren Ausbeute wurde für weitere Derivate die erste Route verwendet. Durch nukleophile aromatische Substitution konnten aus den alkylierten Carbazolen die alkylierten Emittermaterialien **30**, **31** und **32** in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 29 Synthese der Emittermaterialien nach der Route von Adachi et al.

4.3.2 Synthese der Matrixmaterialien

Versuche die Emitter **30-32** in gängige, eher kristalline und weniger lipophile Matrixmaterialien wie CBP^{xlvi} zu dotieren waren schwierig, da es zu Entmischung kam. Deshalb wurden von Frau Desiree Adamczak im Rahmen ihrer Bachelorarbeit^[94] aus den alkylierten Carbazol-Derivaten durch Ullmann-Kupplung, neue, hochalkylierte Derivate bekannter Matrixmaterialien wie CBP und mCP^{xlix} synthetisiert und charakterisiert, welche ein ähnliches Phasenverhalten wie die Emitter aufweisen sollten.

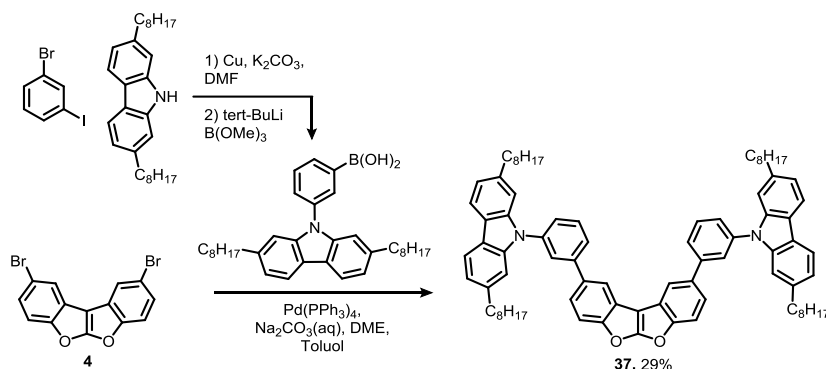


Schema 30 Synthese der alkylierten CBP- und mCP-Derivate mittels Ullmann-Kupplung.

Darüber hinaus wurde auch ein Dibenzofurofuran-Derivat synthetisiert, welches durch Funktionalisierung mit *n*-Octylketten ebenfalls als Matrixmaterial für diese Emitter fungieren sollte.

^{xlvi} CBP: 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl.

^{xlix} mCP: N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzol.



Schema 31 Synthese des alkylierten Dibenzofurofurans **37**.

Die Matrixmaterialien wurden als farblose Feststoffe mit sehr guter Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln erhalten. Die *n*-Octyl-funktionalisierten Materialien **35** und **37** zeigen allerdings sehr niedrige Schmelzpunkte von 38 bzw. 60°C, weshalb sie für eine Verwendung in der OLED nur bedingt geeignet sind.

4.3.3 Charakterisierung der Emitter

Die Emitter wurden zunächst mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie charakterisiert (s. Abbildung 49). Die Verbindungen zeigen in Lösung eine intensive grün-gelbe Fluoreszenz. Die langwelligste Absorptionskante und das Emissionsmaximum von **30** sind im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol (4CzIPN) um ca. 20 nm bathochrom verschoben. Die Octylgruppen in *para*-Stellung zum Stickstoff erhöhen die Elektronendichte der Carbazol-Gruppen. Da das HOMO zum allergrößten Teil dort lokalisiert ist,^[26] wird dessen Energie erhöht, während die Energie des LUMO, welches auf dem zentralen Ring lokalisiert ist, kaum verändert wird. In der Konsequenz sinkt die optische Bandlücke und die Emission wird bathochrom verschoben (wie auch Y. J. Cho et al. berichten^[61]). Bei den Verbindungen **31** und **32**, bei denen die Carbazole in 2,7-Position alkyliert sind, also in *meta*-Stellung zum Stickstoff, tritt dieses Phänomen allerdings kaum auf. Hier sind Absorption und Emission nur minimal bathochrom verschoben im Vergleich zu 4CzIPN (s. Abbildung 49).

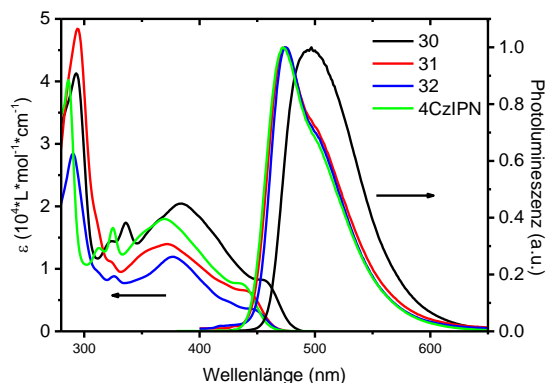


Abbildung 49 Absorption und Emission in *n*-Hexan (10⁻⁶ M) der Emitter **30**, **31**, **32** und **4CzIPN**.

Die Erklärung hierfür liefern DFT-Rechnungen der Moleküle. Abbildung 50 zeigt beispielhaft die Verteilung der HOMOs von Verbindung **30** und **32**.ⁱ Daraus geht hervor, dass das HOMO in beiden Fällen zwar sehr große Koeffizienten auf den Kohlenstoffatomen in 3,6-Position hat, allerdings kaum auf den Atomen in 2,7-Position lokalisiert ist. Die höhere Elektronendichte dort bei den Verbindungen **31** und **32**, hat also kaum Einfluss auf die Energie des HOMO und somit auf die optischen Eigenschaften der Verbindungen.

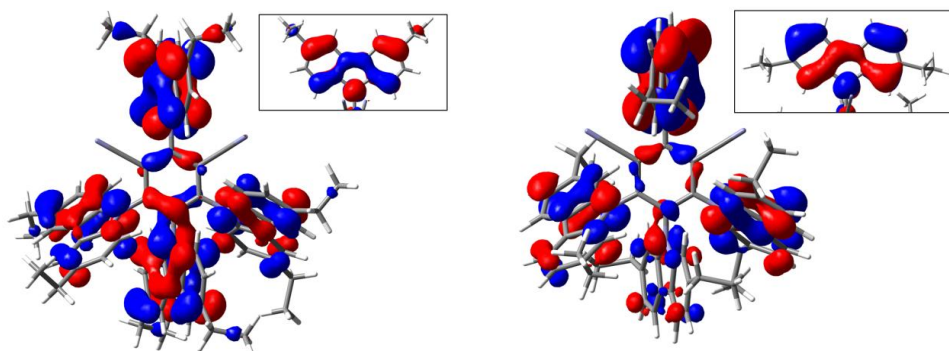


Abbildung 50 Verteilung der HOMOs der Verbindungen **30** (links) und **32** (rechts) (DFT-Rechnung, B3LYP/6-311G*). Inset: Zur Verdeutlichung die obere Carbazol-Gruppe aus anderer Perspektive.ⁱⁱ

Die Quantenausbeute der Emitter wurde sowohl in Lösung, als auch im Film mittels einer Ulbrichtkugel bestimmt. Sie beträgt in Toluol zwischen 80 und 88 % und im PMMA-Film 66-73% und liegt damit im selben Bereich wie die des unsubstituierten Derivats 4CzIPN. Für 4CzIPN wurde in Lösung mit 88% ein minimal niedrigerer Wert als in der Literatur (94%)^[26] gemessen. Ein Grund hierfür könnten minimale Verunreinigungen des Lösungsmittels sein. Die Quantenausbeute von TADF-Emittern ist sehr empfindlich gegenüber dem Lösungsmittel^[95] und Luftsauerstoff, da dieser als Biradikal die Triplettexzitonen quencht.^[96] Die Quantenausbeute der erhaltenen Emitter ist damit signifikant höher als die der ähnlichen, von Cho et al. publizierten löslichen TADF Emitter, welche in Lösung nur Werte von 67% bzw. 78% zeigen.^[61]

Um festzustellen, ob es sich bei der Emission der erhalten Zielverbindungen tatsächlich um thermisch angeregte, verzögerte Fluoreszenz handelt, wurde die Emission auch zeitaufgelöst gemessen. Dabei konnten, wie von H. Uoyama et al. beschrieben, die für TADF typischen zwei Komponenten der Emission unterschieden werden: ein Anteil direkter Fluoreszenz mit Lebenszeiten im Bereich einiger Nanosekunden und ein verzögerter Anteil mit Lebenszeiten um 3 μ s. Die Fluoreszenz-Lebenszeit von **30** ist dabei mit 2.1 μ s mehr als doppelt so kurz, wie die der unsubstituierten Verbindung 4CzIPN. Kürzere Lebenszeiten sind in der OLED von Vorteil, da sie bei gleicher Rekombinationshäufigkeit zu weniger Exzitonen in der Emissionsschicht und damit letztlich zu weniger Quenching und einer besseren Effizienz führen.

Die Ionisationspotentiale wurden mittels UV-Photoelektronenspektroskopie an Filmen der entsprechenden Reinsubstanzen bestimmt.ⁱⁱⁱ Der für 4CzIPN erhaltene Wert von 6.3 eV weicht dabei deutlich von dem von Nakanotani et al.^[97] publizierten Wert (5.8 eV) ab. Dies könnte durch unterschiedliche Probenpräparation zustande kommen, was aber mangels genauer Beschreibung in

ⁱ Die Octyl-Gruppen wurden zur einfacheren Berechnung zu Ethyl-Gruppen verkürzt.

ⁱⁱ Rechnungen durchgeführt von M.Sc. Manuel Schaffroth mit Gaussian 09.

ⁱⁱⁱ Durchgeführt von Dipl.-Chem. Fabian Paulus und Dr. Yana Vaynzof.

der Literaturstelle nicht nachvollzogen werden kann. Die gemessenen Werte für **30-32** sollten deshalb nicht als absolut betrachtet werden, sondern lediglich eine Abschätzung der Lage der Ionisationspotentiale dieser Verbindungen im Vergleich zu 4CzIPN ermöglichen. Dabei ist zu erkennen, dass das Ionisationspotential von **30** (und in geringerem Umfang von **32**), durch die Einführung der elektronenschiebenden Alkylgruppen und die dadurch bedingte höhere Elektronendichte am Carbazol gegenüber 4CzIPN etwas kleiner ist. In Tabelle 13 sind die experimentell bestimmten Eigenschaften der Emitter im Vergleich zu 4CzIPN dargestellt.

	Absorption λ_{onset} (nm) ^{liii}	Emission λ_{max} (nm)	Φ (%) [± 5 %] Lsg. ^{liv} Film ^{lv}		τ (μs) ^{liv}	$\Delta E(S_1-S_0)$ (eV) [± 0.05 eV]	IP (eV) [± 0.1 eV]	EA (eV) ^{lvi} [± 0.1 eV]
4CzIPN	460	472	88	-	5.1	2.70	6.25	3.55
30	480	496	81	72	2.1	2.58	6.00	3.42
31	465	474	80	66	3.3	2.67	6.30	3.63
32	467	474	88	73	3.6	2.66	6.10	3.44

Tabelle 13 Optische Eigenschaften der Emitter und die an Filmen mittels UPS-Spektroskopie bestimmten Ionisationspotentiale. Die Elektronenaffinitäten wurden aus den Ionisationspotentialen und der optischen Bandlücke abgeschätzt.

Die erhaltenen Emitter zeigen also im Vergleich zu Adachis Ursprungsverbindung 4CzIPN bei ähnlich hoher Quantenausbeute eine deutlich verbesserte Löslichkeit und eine signifikant reduzierte Fluoreszenzlebensdauer.

4.3.4 Charakterisierung der Matrixmaterialien

Die alkylierten Matrixmaterialien wurden von Frau Desiree Adamczak mittel Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, sowie Cyclovoltammetrie charakterisiert.

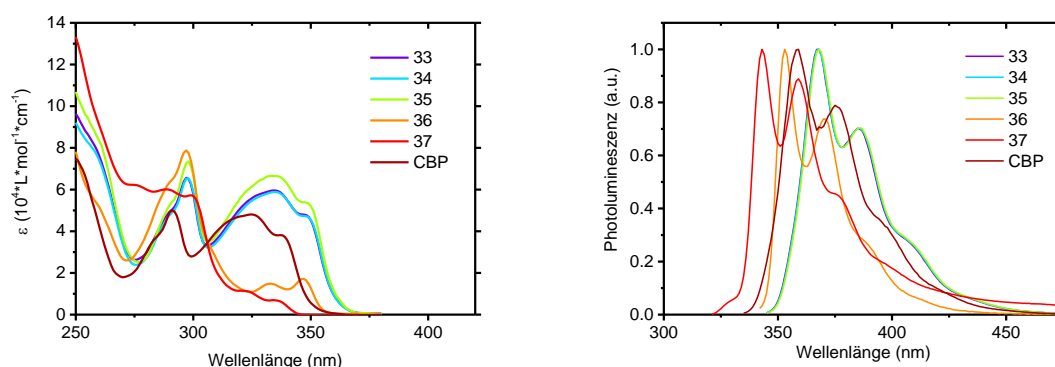


Abbildung 51 Absorption (links) und Emission (rechts) der Matrixmaterialien bei RT in *n*-Hexan (10^{-6} M).

^{liii} Gemessen in *n*-Hexan (10^{-6} M).

^{liv} Gemessen in entgastem Toluol.

^{lv} 5 wt% Emitter in PMMA, gespincoated aus Chloroform.

^{lvi} Berechnet aus dem Ionisationspotential und der optischen Bandlücke.

Laut den Absorptionsspektren ist die langwelligste Absorptionskante der CBP-Derivate **33-35** gegenüber der unsubstituierten Verbindung um ca. 10 nm bathochrom verschoben, was einer Reduktion der optischen Lücke um 0.1 eV entspricht. Die optische Bandlücke des mCP-Derivates **36** ist mit 3.48 eV ungefähr gleich groß wie die von CBP, die Bandlücke des Dibenzofurofuran-Derivates **37** ist sogar noch ca. 0.1 eV größer.

Zur Bestimmung der Ionisationspotentiale wurden die Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie mit obigem Setup untersucht. Wie erwartet, zeigen die am Carbazol in 3,6-Position alkylierten Materialien **33-36** ein annähernd reversibles Oxidationsverhalten, während die in 2,7-Position alkylierte Verbindung **37** irreversibel oxidiert wird (s. beispielhaft **33** u. **37** in Abbildung 52). Die Ergebnisse der Charakterisierung im Vergleich zu CBP sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

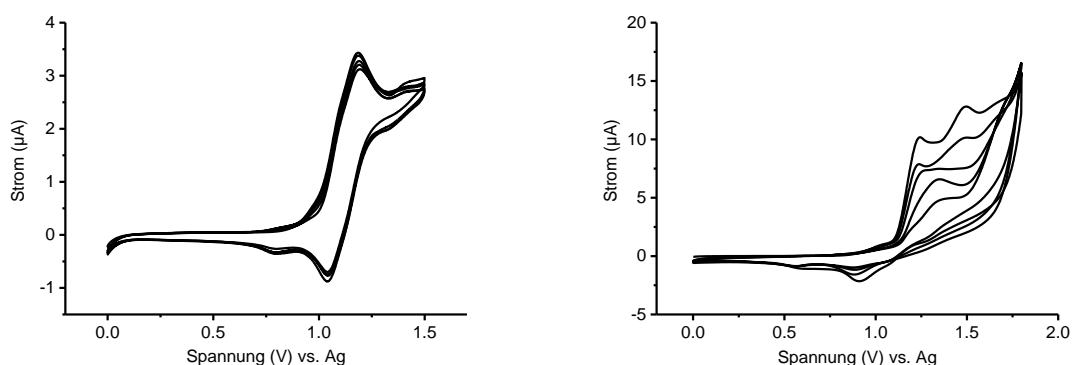


Abbildung 52 Cyclovoltammogramme der Matrixmaterialien **33** (links) und **37** (rechts) in DCM (ca. 2 mM); je 4 Zyklen; Scangeschwindigkeit 0.2 V/s, Elektrolyt NBu_4ClO_4 .

	Absorption λ_{onset} (nm)	Emission λ_{max} (nm)	$\Delta E(S_1-S_0)$ (eV) [± 0.05 eV]	IP (eV) [± 0.1 eV]	EA (eV) ^{lvii} [± 0.1 eV]
CBP	351	359, 375	3.53	5.71	2.2
33	362	367, 385	3.43	5.66	2.2
34	362	368, 386	3.43	5.65	2.2
35	362	368, 386	3.43	5.74	2.3
36	356	358, 370	3.48	5.68	2.2
37	344	343, 359	3.60	5.8	2.2

Tabelle 14 Optische Eigenschaften der Matrixmaterialien in *n*-Hexan und die aus den Cyclovoltammogrammen bestimmten Potentiale. IP = $(E(\text{Onset Ox. vs. Fc}^+/\text{Fc})+5.1)$ eV, EA = IP + $\Delta E(S_1-S_0)$.

Aus den erhaltenen Werten folgt, dass sich in Lösung das Ionisationspotential der Materialien durch die Alkylierung leicht verringert, während die optische Bandlücke minimal, nämlich um 0.1 eV kleiner wird. Auch UPS-Messungen an ähnlichen Systemen in der Literatur zeigen, dass das Ionisationspotential im Film durch Alkylierung in 3,6-Position am Carbazol angehoben wird.

^{lvii} Berechnet aus dem Ionisationspotential und der optischen Bandlücke.

Allerdings fällt die Veränderung dort deutlicher aus. So liegt das Ionisationspotential für CBP im Film (auf Gold) bei 6.0 eV^[98] (bzw. 6.1 eV),^[99] während das des entsprechenden 4-fach methylierten Derivates 4,4'-N,N'-Bis(3,6-dimethylcarbazolyl)biphenyl bei 5.76 eV^[100] liegt. Die erhaltene, geringere Veränderung ist vermutlich auf Effekte der Messmethode Cyclovoltammetrie zurückzuführen.

4.3.5 Vorversuche zum Bau von OLEDs^{lviii}

Wie oben bereits erwähnt, zeigen Filme der alkylierten TADF-Emitter mit dem Matrixmaterial CBP^{lix} in einigen Versuchen Entmischung und Kristallisation der Matrix.^{lx} Unter dem Polarisationsmikroskop sind bei gekreuzten Polarisatoren die kristallinen Bereiche des CBP zu erkennen (s. Abbildung 53, links). Unter dem Fluoreszenzmikroskop ist zu beobachten, dass die stark lipophilen Emittermoleküle nicht co-kristallisieren, sondern sich in kleinen amorphen Bereichen anordnen. (s. Abbildung 53, rechts).

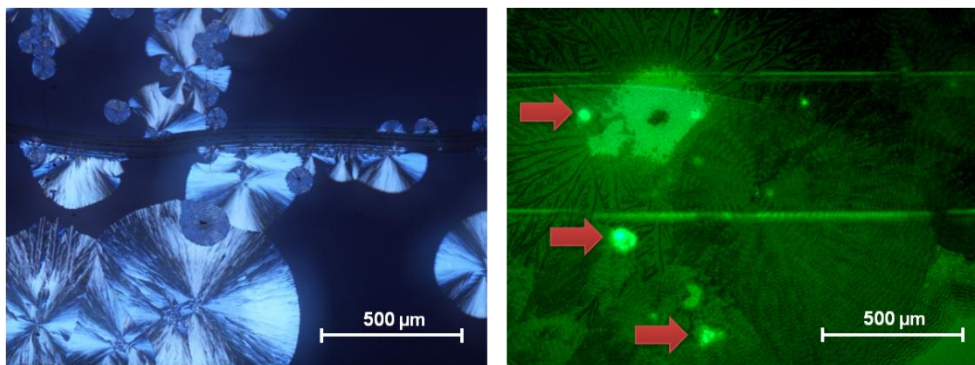


Abbildung 53 Filme von CBP und Emitter **31** auf mit PEDOT:PSS beschichteten Glassubstraten. Links: Unter gekreuzten Polarisatoren. Rechts: Fluoreszenz der Filme. Anregung bei 465-495 nm und Detektion bei 515-555 nm.

Um das Phasenverhalten der Matrix an den Emitter anzugleichen, wurden alkylierte CBP-Derivate synthetisiert, welche aufgrund ihrer höheren Lipophilie keine Entmischung zeigen sollten. Erste Experimente mit diesen Materialien zeigen tatsächlich vollständig amorphe Filmbildung und keine Kristallisation. Die nähere Untersuchung erfolgt in Zukunft bei der InnovationLab GmbH.

^{lviii} Die Herstellung und Untersuchung der Filme erfolgte in Kooperation mit der InnovationLab GmbH.

^{lix} CBP: 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl.

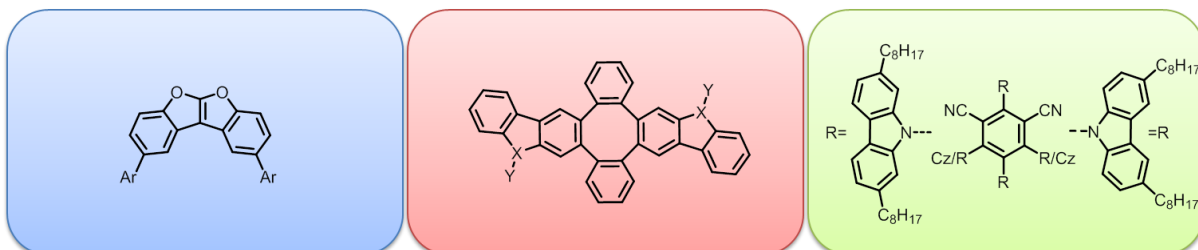
^{lx} 95% CBP, 5% Emitter **31** auf Glassubstrat, c = 20 g/L in Chloroform. Rotationsbeschichtung in der Glovebox bei 100 rpm (3 s), dann 1500 rpm (60 s), Filmdicke ~200 nm.

5. Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden sind in den letzten Jahren vor allem durch ihren Einsatz in Displays zu einem Massenprodukt geworden. Um OLEDs als kostengünstige und effiziente Beleuchtungstechnik verwenden zu können, bedarf es allerdings noch einiger Forschungsanstrengungen. So liegt die Lebensdauer blauer OLEDs, welche auch ein substantieller Bestandteil von weißen OLEDs sind, nach wie vor wesentlich unterhalb derer von roten und blauen Bauteilen.^[19] Ein hochaktuelles Forschungsfeld ist deshalb die Entwicklung tiefblauer, phosphoreszenter Emittersysteme. Dabei ist neben den Emittlern selbst vor allem die Entwicklung maßgeschneiderter Ladungstransportmaterialien zum Erreichen hoher Bauteileffizienzen und –Lebenszeiten von Bedeutung. Insbesondere an die Matrixmaterialien werden hohe Anforderungen gestellt. Die Erfüllung dieser Anforderungen ist nicht trivial, da sie bei der Umsetzung in einer Molekülarchitektur teilweise gegensätzliche Strukturen erfordern. So verlangt ein guter, ausgeglichener Ladungstransport ein ausgedehntes, konjugiertes π -System mit elektronenreichen und –armen Molekülteilen. Dies führt allerdings zu einer Verringerung der optischen Bandlücke und steht damit im Widerspruch zu einer anderen wesentlichen Voraussetzung: einer hohen Triplettenergie mit $\Delta E(T_1-S_0) > 2.9$ eV. Diese ist erforderlich, um einen exothermen Energietransfer auf den Emitter zu ermöglichen und Energierücktransfer auf die Matrix auszuschließen. Darüber hinaus soll das Material verdampfbar sein, also ein Molekulargewicht <1000 g/mol besitzen und dabei, trotz des stark ungesättigten Charakters, temperaturstabile, amorphe Filme ausbilden.

Bei der Entwicklung neuer Matrixmaterialien sind deshalb nicht nur neue *Molekülfragmente* mit guten Ladungstransporteigenschaften und hoher Triplettenergie gefragt, sondern auch neuartige *Molekülarchitekturen*, die es ermöglichen, diese Teile mit minimaler Konjugation untereinander zu verbinden.

Das Ziel dieser Arbeit war deshalb einerseits die Untersuchung von Dibenzofurofuran als neuartiges *Molekülfragment*, welches gute Ladungstransporteigenschaften bei einer hohen (berechneten) Triplettenergie verspricht. Andererseits sollte die Verknüpfung bekannter Ladungstransportfragmente in einer Tetraphenyl-*Architektur* getestet werden, welche geringe Konjugation zwischen den Einheiten, sowie eine exzellente Morphologie aufgrund der nicht-planaren Molekülarchitektur verspricht. Die Identifikation neuer Zielverbindungen erfolgte dabei in enger Kooperation mit der BASF SE mittels DFT-Rechnung.



5.1 Dibenzofurofurane

Zunächst wurde eine Synthese für den einfach zu funktionalisierenden Grundbaustein 2,9-(Dibrom)dibenzofurofuran **4** entwickelt und erfolgreich auf Multigrammaßstab skaliert. Dieser wurde zunächst mit Carbazol gekuppelt, welches als Molekülfragment mit exzellenten Lochtransporteigenschaften bekannt ist. Die Synthese erwies sich als unerwartet anspruchsvoll, da das Dibenzofurofuran-Grundgerüst eine erstaunlich geringe chemische Stabilität vor allem gegenüber Basen aufweist. Trotzdem konnte **1** als erste Zielverbindung in einer Gesamtausbeute von 18% über vier Stufen erhalten werden. Um auf den Einsatz starker Basen verzichten zu können, wurden als weitere Zielstrukturen Verbindungen definiert, welche sich durch die wesentlich mildere Suzuki-Kupplung herstellen ließen. So konnten zwei Carbazol-funktionalisierte Derivate **7** und **8**, sowie zwei Tetraphenylsilyl-funktionalisierte Verbindungen **15** und **16** erhalten werden. Um Aggregation im Festkörper durch starkes π -Stacking zu verhindern, wurde versucht, die Symmetrie der Materialien zu reduzieren. Dies gelang durch einfache Dehalogenierung des Grundbausteins **4**. Hieraus konnten zwei weitere Zielverbindungen, **13** und **14**, erhalten werden.

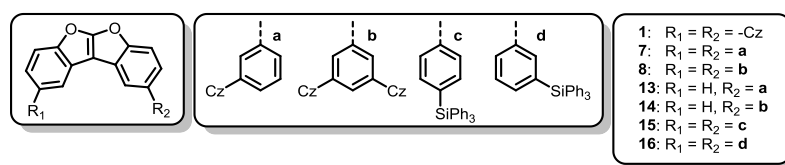


Abbildung 54 Die erhaltenen Dibenzofurofuran-Matrixmaterialien.

Im Anschluss wurden die morphologischen, optischen und elektrochemischen Eigenschaften der erhaltenen Materialien untersucht. In DSC-Messungen zeigen alle Derivate ein amorphes Phasenverhalten und hohe Glasübergangstemperaturen von über 130°C. Lediglich Verbindung **13** zeigt mit $T_g = 81^\circ\text{C}$ einen Glasübergang unter 100°C.

Die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Dibenzofurofurane unterscheiden sich nur gering, deutliche Unterschiede sind lediglich zwischen den Klassen der Carbazol- und der Tetraphenylsilyl-Derivate erkennbar. Die Carbazol-Derivate haben in Lösung eine Absorptionskante um 345 nm und zeigen eine mäßige Fluoreszenz ($\phi = 9\text{-}18\%$) mit Maxima um 345 bzw. 360 nm. Die Tetraphenylsilylderivate haben eine kürzerwellige Absorptionskante um 300 nm und sind kaum fluoreszent ($\lambda_{\text{max}} = 420$ o. 440 nm). Die wichtigste Eigenschaft für ein Matrixmaterial ist eine ausreichend große Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$. Deshalb wurde bei 5 K die Phosphoreszenz der Dibenzofurofurane gemessen und aus dem kurzwelligsten Maximum die Triplettenergie $\Delta E(T_1-S_0)$ der Materialien abgeschätzt. Sie beträgt im 100% Film zwischen 2.73 und 2.99 eV.

Mittels Cyclovoltammetrie wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Dibenzofurofurane untersucht. Die Carbazol-Derivate zeigen dabei das typische irreversible Oxidationsverhalten von Carbazolen mit Ausbildung eines leichter oxidierbaren Dimers. Auch die Tetraphenylsilyl-Derivate zeigen irreversible Oxidation. Aus der Einsatzspannung der ersten Oxidation wurden Ionisationspotentiale der Materialien um 5.9 eV ermittelt. Durch Subtraktion der optischen Bandlücke wurden die Elektronenaffinitäten abgeschätzt ($EA = 1.87 - 2.33$ eV). Somit wurden die wichtigsten Eigenschaften eines Matrixmaterials, Transportlevel, Triplettenergie und

Glasübergangstemperatur bestimmt. Die erhaltenen Werte versprechen eine gute Eignung als Matrixmaterial für blaue, phosphoreszente OLEDs.

Zuletzt wurden mit zwei repräsentativen Materialien (**7** und **16**) in Kooperation mit der InnovationLab GmbH einfache OLEDs gebaut. **7** zeigte dabei in Kombination mit Ir(ppy)₃ als Emitter eine maximale Leuchtstärke von 620 cd/m² bei 16.8 V, was die prinzipielle Verwendbarkeit von Dibenzofurofurane als Matrixmaterialien in OLEDs demonstriert.

5.2 Tetraphenylene

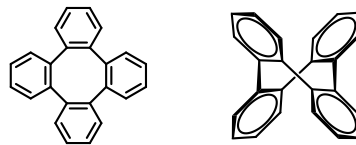


Abbildung 55 Tetraphenylene in verschiedenen Darstellungen.

Tetraphenylene ist aufgrund seiner wannenförmigen, nicht-planaren Molekülarchitektur ideal geeignet um Ladungstransportfragmente mit minimaler Konjugation zu verknüpfen, ohne dabei sp³-Zentren einführen zu müssen. Diese sind unerwünscht, da sie die Bauteillebensdauer negativ beeinflussen. Das Ziel dieses Teilprojekts war die Synthese Carbazol- und Dibenzofuran-kondensierter Tetraphenylene und deren photophysikalische Charakterisierung.

Die Synthese der Tetraphenylene erfolgte über die entsprechenden Biphenylene, welche mittels Cyclotrimerisierung von 1,2-Diethinylbenzol und Bis(trimethylsilyl)acetylen nach K. P. C. Vollhardt zugänglich waren. Aus 2,3-Dibrombiphenylene und Diphenylamin konnte direkt das Biphenylene **18** in guter Ausbeute erhalten werden. Biphenylene **26** sowie das entsprechende Carbazol-Derivat **22** wurden mittels selektiver Monoarylierung mit *o*-Phenyl- bzw. *o*-Anilinboronsäure(-ester) und Ullmann-Ringschluss erhalten. **22** wurde dann mittels Ullmann-Kupplung zu den Biphenylenen **21**, **24** und **25** umgesetzt. Die Biphenylene **18** und **26** zeigten im Kristall ein ähnliches Packungsverhalten wie Pentacene, weshalb sie als p-Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren untersucht wurden. **26** zeigte dabei, trotz geringer Kristallinität, eine gute Ladungsträgermobilität von $\mu_{\text{hole}} = (6.1 \pm 3.2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Schwellenspannung von $V_{\text{th}} = -(30 \pm 2) \text{ V}$ und ein on/off-Verhältnis von 10^4 - 10^5 .

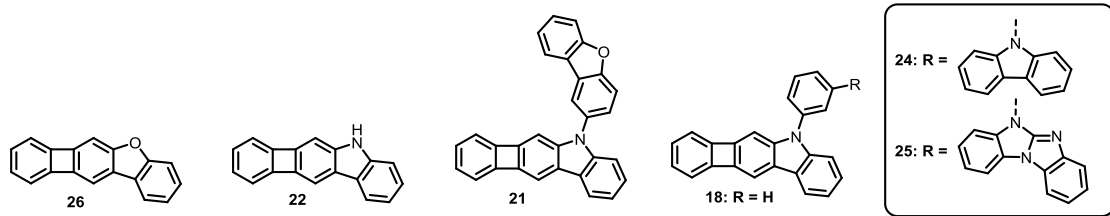


Abbildung 56 Strukturen der erhaltenen Biphenylene-Derivate.

Biphenylene **18** wurde thermisch zum entsprechenden Tetraphenylene dimerisiert. Dabei wurde, wie erwartet ein Gemisch verschiedener Konstitutionsisomere erhalten. Die Analyse mittels UHPLC-MS deutete darauf hin, dass alle fünf möglichen Isomere entstanden sind. Das gleiche Ergebnis lieferte die Dimerisierung der Biphenylene **21** und **24-26** mittels Ni(PPh₃)₄. Da sich die einzelnen Isomere laut

DFT-Rechnungen um weniger als 0.2 eV in ihren Transportleveln unterscheiden, können die Tetraphenylene auch als Isomerengemische in einer OLED verwendet werden. Dies bietet sogar, im Vergleich zu Reinverbindungen wesentliche morphologische Vorteile, da eine Kristallisation praktisch unmöglich ist. So zeigten die Tetraphenylene in DSC-Messungen ein vollständig amorphes Phasenverhalten, mit sehr hohen Glasübergangstemperaturen von 168-238 °C.

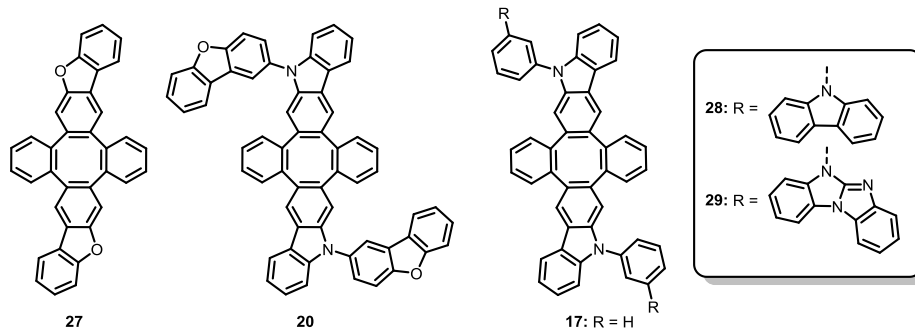


Abbildung 57 Jeweils ein Konstitutionsisomer der erhaltenen Tetraphenylene-Isomerengemische.

Die optischen Eigenschaften der Tetraphenylene wurden mittels UV/Vis-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektroskopie sowohl in Lösung als auch im Film untersucht. Auch hier sind deutliche Unterschiede lediglich zwischen der Klasse der Carbazol-Derivate und **27** erkennbar. Erstere haben in Lösung eine Absorptionskante zwischen 355 und 365 nm und zwei Emissionsmaxima um 355 und 375 nm. Sowohl Absorption als auch Emission von **27** sind im Vergleich dazu ca. 30 nm hypsochrom verschoben. Die Phosphoreszenzspektren der Dimere in fester Lösung (2% in PMMA) sind fast deckungsgleich, woraus für alle Materialien dieselbe hohe Triplettenergie von 2.75 eV resultiert.

Die Cyclovoltogramme der Carbazol-Dimere zeigen dasselbe irreversible Oxidationsverhalten wie die Carbazol-funktionalisierten Dibenzofurofurane. Lediglich Dimer **27** zeigt eine vollständig reversible Oxidation. Die Transportlevel der Tetraphenylene ähneln stark denen der Dibenzofurane mit Ionisationspotentialen zwischen 5.74 und 5.94 eV und Elektronenaffinitäten von 1.89 bis 2.47 eV.

Um die aus den Messungen abgeleitete gute Eignung der Materialien als Matrix für blaue Emitter zu verifizieren, wurden in Kooperation mit der BASF SE OLEDs hergestellt. Da die Tetraphenylene über eine ausreichende thermische Stabilität zur Sublimation verfügen, wurden die Materialien aus der Gasphase prozessiert und optimierte, mehrschichtige OLED-Stacks verwendet. Mit Flrpic als Emitter wurden so hohe externe Quanteneffizienzen von 5.5 bis 8.8% (@ 300 cd/m²) erreicht. Eine tiefblaue OLED mit Dimer **17** als Matrixmaterial zeigte sogar eine noch höhere Effizienz von 12.7% bei 300 cd/m². Aufgrund ihrer Instabilität gegenüber Exzitonen ist **17** zwar weniger als Matrix, dafür aber als Lochtransportmaterial exzellent geeignet.

5.3 TADF-Emitter für lösungsprozessierte OLEDs

Organische Halbleitermaterialien die aus Flüssigphase prozessiert werden können, stehen im Fokus der aktuellen OLED-Forschung, da sie potenziell die kostengünstige Massenfertigung durch Verwendung von Inkjet-Drucktechnologie ermöglichen. Gängige OLED-Materialien sind allerdings meist stark ungesättigt und schlecht löslich. Um sie verdrucken zu können, müssen die Verbindungen modifiziert werden, um ihre Löslichkeit in zum Druck geeigneten Lösungsmitteln zu erhöhen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war deshalb die entsprechende Modifikation der neuartigen Emitterklasse der Carbazolyldicyanobenzole.^[26] Diese Emitter zeigen einen sehr geringen Energieabstand des S_1 - und T_1 -Zustands; Triplettexzitonen können so durch thermische Anregung in Singulett-Exzitonen überführt werden. Über diese thermisch angeregte, verzögerte Fluoreszenz (TADF) ist somit auch das „Abernten“ der Triplettexzitonen in einer OLED möglich. Für die Synthese wurde Carbazol in den 3,6-Positionen alkyliert und mittels nukleophiler aromatischer Substitution zu den entsprechenden Emittermaterialien umgesetzt.

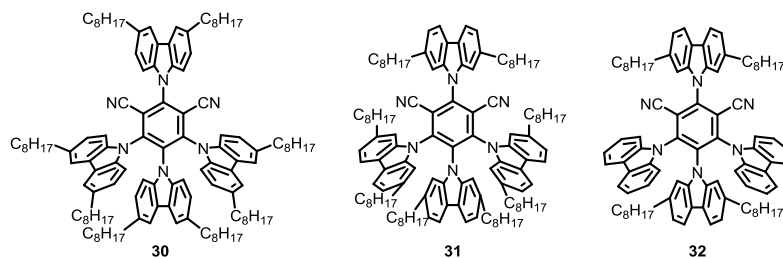


Abbildung 58 Die erhaltenen löslichen TADF-Emitter.

Verbindungen **30-32** besitzen eine gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Darüber hinaus zeigen sie eine intensive grüngelbe Fluoreszenz mit sehr hoher Quantenausbeute ($\phi_{\text{Toluol}} > 80\%$). Zeitaufgelöste Messungen der Emission bestätigten darüber hinaus das Vorhandensein von TADF, wobei die Lebenszeit des angeregten Zustands gegenüber der Literaturverbindung auf $2.1 \mu\text{s}$ halbiert werden konnte.

Aufgrund der hohen Lipophilie der Materialien, kam es allerdings beim Versuch sie in gängige, eher kristalline Matrixmaterialien wie CBP zu dotieren, zu Entmischung. Deshalb wurden von Frau Desiree Adamczak im Rahmen ihrer Bachelorarbeit^[94] aus den alkylierten Carbazol-Derivaten durch Ullmann-Kupplung, neue, hochalkylierte Derivate bekannter Matrixmaterialien wie CBP und mCP synthetisiert und charakterisiert, welche ein ähnliches Phasenverhalten wie die Emitter aufwiesen. Auch diese wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie, sowie Cyclovoltammetrie untersucht und so die Transportlevel bestimmt. Die Cyclovoltagramme zeigen aufgrund der Blockierung der 3,6-Positionen reversible Oxidation. Die Ionisationspotentiale sind im Vergleich zu den nicht alkylierten Materialien um ca. 0.1 eV erhöht.

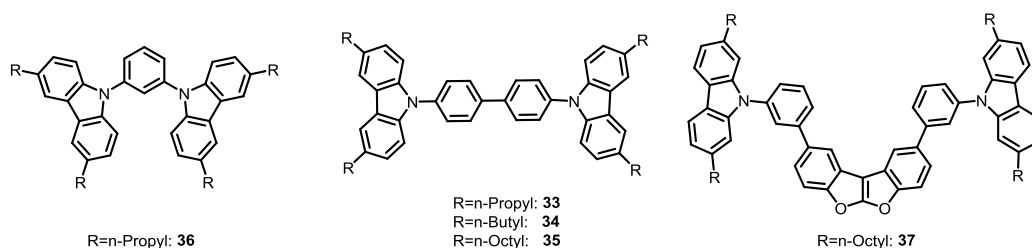


Abbildung 59 Die erhaltenen alkylierten Matrixmaterialien.

5.4 Ausblick

Bei den Dibenzofurofuranen konnten bisher nur zwei Materialien in der OLED getestet werden. Für ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschaft-Beziehung dieser Molekülklasse ist eine Untersuchung aller erhaltenen Materialien wichtig. Darüber hinaus, wäre eine genauere Überprüfung der Ursache der Instabilität dieser Verbindungsklasse sinnvoll. DFT-Berechnungen haben bereits gezeigt, dass die Dibenzofurofurane im T_1 -Zustand durch ein Abwinkeln entlang der zentralen Doppelbindung relaxieren und dort eine hohe Elektronendichte herrscht. Hier wären weitere theoretische Untersuchungen (insbesondere NICS-Rechnungen) interessant. Da die Materialien nur aus Lösung verarbeitet werden können, wäre eine strukturelle Modifikation sinnvoll die das Phasenverhalten bei der Lösungsprozessierung verbessert. Häufig wird außerdem bei niedermolekularen Matrixmaterialien eine polymere Co-Matrix hinzugefügt, welche die Morphologie der Filme verbessert.^[101] Außerdem sollte in weiteren Versuchen („single carrier devices“) gezielt das Ladungstransportverhalten der Verbindungen untersucht werden. So ließe sich klären ob die niedrigen Effizienzen aus einer unausgeglichene Ladungsträger-Verteilung herrühren.

Die Tetraphenylene haben in der OLED ausgezeichnete Ladungstransporteigenschaften und hohe Effizienzen gezeigt. Damit konnte bewiesen werden, dass die Tetraphenylene-Struktur eine hervorragende Molekülarchitektur für Transportmaterialien in OLEDs ist. Bei der Synthese sollten vor allem die Bedingungen der Dimerisierung zum Tetraphenylene optimiert werden, um auf den stöchiometrischen Einsatz von Nickel(0)-Verbindungen verzichten zu können.

Interessant wäre außerdem das Ersetzen der beiden freien Benzolringe am Cyclooctatetraen-Gerüst durch elektronenarme Heterocyclen, z.B. Pyrazin. Hierdurch könnten einerseits die Elektronen-Transporteigenschaften des Materials verbessert werden. Andererseits haben erste DFT-Rechnungen gezeigt, dass dies zu einer räumlichen Trennung der Grenzorbitale führt. Das HOMO ist fast vollständig auf den Carbazol-Gruppen, das LUMO auf den Pyrazin-Ringen lokalisiert (s. Abbildung 60). Dies würde, wie bei den TADF-Emittern, zu einer energetischen Annäherung des T_1 -Zustands an den S_1 -Zustand führen und somit die Triplettenergie der Verbindung bei gleichbleibender optischer Bandlücke vergrößern.

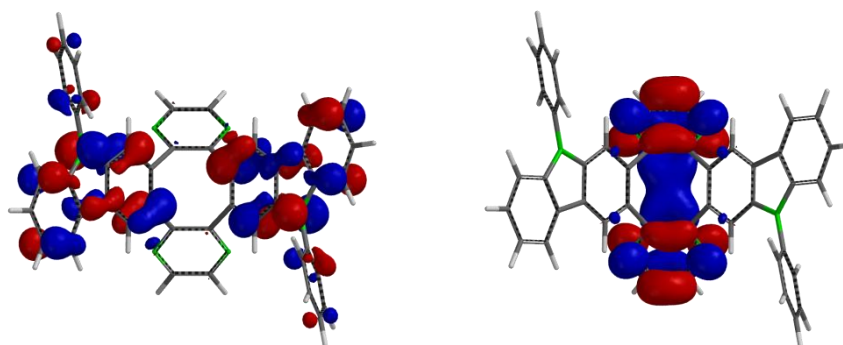


Abbildung 60 Verteilung des HOMO (links) und LUMO (rechts) von Verbindungen **37** (Spartan `10, DFT, B3LYP/6-31G*).

Eine Synthese für dieses Tetraphenylene könnte analog zu **17**, ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,3-Dichlorpyrazin erfolgen:

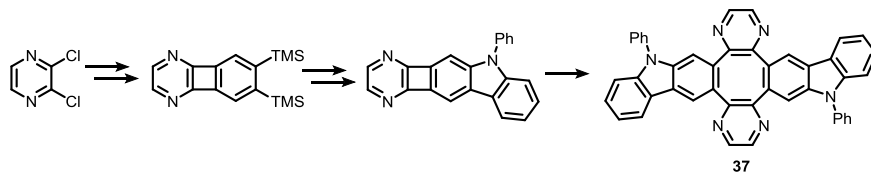


Abbildung 61 Synthese für einen möglichen Tetraphenyl-TADF-Emitter.

Die alkylierten TADF-Emitter und Matrixmaterialien sollen in näherer Zukunft durch die InnovationLab GmbH in lösungsprozessierten OLEDs getestet werden.

6. Experimenteller Teil / Experimental

6.1 General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in dry glassware under a dry and oxygen free argon or nitrogen atmosphere. For purification and characterizations the following devices were used:

Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on Macherey-Nagel Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄ precoated sheets. Components were visualized by UV irradiation (254 nm and 365 nm).

Flash column chromatography was carried out either using classic glass-columns or a "Biotage Isolera Spectra 4" automatic flash chromatography system, equipped with "SNAP" column cartridges containing 50g, 100g, or 340g of silica gel (0.032 mm-0.062 mm) which was purchased from Macherey, Nagel & Co. Basic aluminium oxide (50-200 μm) was obtained from Acros organics.

Reverse phase high pressure liquid chromatography (RP-HPLC) was carried out on a JASCO instrument coupled with a JASCO UV-2077 Plus detector and a C18-functionalised silica gel "Reprosil 100 C18" column (250 x 20 mm, 5 μm).

Melting points (mp) were determined in open glass capillaries with a Melting Point Apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK) and are not corrected.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out on a Mettler-Toledo DSC-822 machine under a nitrogen atmosphere at the institute of inorganic chemistry, Heidelberg.

¹H NMR and **¹³C-NMR** spectra were recorded at room temperature (unless otherwise noted) on Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) and Bruker Avance III 600 (600 MHz). Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) relative to residual undeuterated solvent peak.^[102] The following abbreviations are used to indicate the signal multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), quin (quintet), sxt (sextet), m (multiplet), dd (doublet of doublet), dt (doublet of triplet), b. s. (broad singlet). All NMR spectra were integrated and processed using ACD/Labs Spectrus Processor 2012.

High resolution mass spectra (HR-MS) were determined at the Institute of organic chemistry at the University of Heidelberg under the direction of Dr. J. Gross. All methods were recorded on a Vacuum Generators ZAB-2F (EI⁺), Finnigan MAT TSQ 700 (ESI⁺) or JEOL JMS-700 (FAB⁺) spectrometer.

Ultrahigh pressure liquid chromatography (UHPLC-MS) was performed on a Waters Acquity system. The mass spectra were recorded with a SQD2 mass detector.

Gas chromatography (GC-MS) was performed on an Agilent Technologies 7890A GC system using an Agilent Technologies 7683B Series injector. The mass spectra were recorded on the following machine: Agilent Technologies 5975C VL MSD.

Elemental Analyses were performed by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine.

Crystal structure analysis was accomplished on Bruker Smart CCD or Bruker APEX diffractometers under the direction of Dr. F. Rominger.

Infrared (IR) spectra were recorded on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer as neat oil or powder.

Absorption spectra in solution were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or Jasco UV-VIS V-670 spectrometer.

Emission spectra in solution were recorded on a Jasco FP-6500 spectrometer.

Photoluminescent quantum yields were determined using an emission spectrometer equipped with an integration sphere (LabSphere®; diameter 6", coated with Spectrafect®). The system was calibrated with a primary light source.^[103] The procedure from Würth *et. al.* was used.^[104] To determine the quantum yields following formula was used:

$$\phi_F = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} = \frac{\int_{\lambda_{em1}}^{\lambda_{em2}} \lambda_{em} (I_{Sam}(\lambda_{em}) - R * I_{Sol}(\lambda_{em})) d\lambda_{em}}{\int_{\lambda_{ex1}}^{\lambda_{ex2}} \lambda_{ex} (I_{Sol}(\lambda_{ex}) - I_{Sam}(\lambda_{ex})) d\lambda_{ex}}$$

$$R = \frac{I_{Sam; max}(\lambda_{ex})}{I_{Sol; max}(\lambda_{ex})}$$

I_{sol} and I_{sam} are the intensity, background and real time corrected spectra of solvent and sample; R refers to a light background correction factor and is only used for the emission spectrum of the sample.

Fluorescence lifetimes were determined using a Horiba Jobin Yvon FluoroCube equipped with a Horiba Pulsed Diode light source (excitation wavelength: 376 nm, pulse duration: < 200 ns) and a Horiba Single Photon counting controller.

Cyclic voltammetry was performed with a VERSASTA20-200 potentiostat (Princeton Applied Research) using a gold working electrode, a 0.1 mol/l $Bu_4N^+ ClO_4^-$ solution in DCM as solvent and ferrocene/ferrocenium as reference redox system as external standard.

Microwave experiments were carried out in a microwave reactor Monowave 300 from Anton Paar.

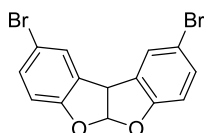
Computational studies were carried out by Christian Lennartz (BASF SE). Singlet groundstate geometries (S_0) were optimized using the BP86-functional^[105] in combination with a split-valence basis set (SV(P)) including polarization functions on all heavy atoms.^[106] The same level of theory was employed for the optimisation of the lowest triplet state (T_1) in combination with the unrestricted KS approach. Since the BP86-functional systematically underestimates excitation energies, an empirical correction of 0.32 eV was added on top of the calculated T_1 -energies (BASF, personal communication). The ionisation potential and electron affinities were determined an adiabatic fashion (full geometry optimisation of neutral and charged species). For the energetics we performed single point calculations at the optimized geometries using the same functional in combination with a TZVP-basis set.^[107] To account for dielectric solid state effects a UPS/IEPS-calibrated version of the conductor like screening model (COSMO)^[108] was used in conjunction with these single point calculations ($\epsilon = 4.5$). All calculations were carried out with the turbomole program package.^[109]

Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Seelze, Germany), abcr GmbH (Karlsruhe, Germany), Rockwood Lithium GmbH (Frankfurt, Germany) or kindly donated by Prof. G. Helmchen or the BASF SE and were used as received if not mentioned otherwise. Dry solvents were obtained using a M. Braun SBS-800 solvent purification system.

Software: Microsoft Word 2007 was used to write this thesis, formulas were drawn using ChemDraw Ultra 12.0 or 14.0, Graphs were produced with OriginPro 9.0G by OriginLab Corp. and crystal structures were analyzed with CCDC's Mercury 3.0 and visualized with PyMOL Molecular Graphics System 1.5. UHPLC-MS and GC-MS data was analyzed using ACD/Labs Spectrus Processor 2012.

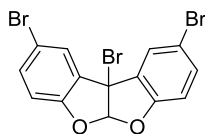
6.2 Synthesis

2,9-Dibromo-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran 3



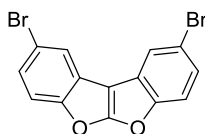
3-Bromophenol (104 g, 0.60 mol, 2.00 eq) was dissolved in 125 mL of acetic acid by gentle heating and vigorous stirring with a mechanical stirrer. To the clear solution, an aqueous solution of glyoxal (40 wt%, 17.4 g, 0.30 mol, 1.00 eq) was added. After that, sulfuric acid (125 mL, 2.10 mol, 7.00 eq) was added dropwise within 1 h. The reaction temperature was kept below 25°C by cooling with ice water. A colorless solid precipitated immediately. The grey suspension was poured into 1.20 L of water and the formed precipitate was filtered off and washed with water and ethanol until the solid was almost colorless. The crude product was purified by column chromatography (basic aluminum oxide, DCM, length 30 cm, diameter 10 cm) to yield the product as a colorless solid (31.4 g, 85.2 mmol, 57.0%).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.47 (d, J =1.2 Hz, 2H), 7.30 (dd, J =2.1, 8.5 Hz, 2H), 6.90 (d, J =6.9 Hz, 1H), 6.80 (d, J =8.7 Hz, 2H), 5.00 (d, J =6.7 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75MHz, CHLOROFORM-d) δ = 157.09, 132.28, 128.84, 127.14, 114.12, 113.20, 112.15, 50.14. Elem. Anal.: C 45.50; H 2.12; Br 43.40 (calc. C 45.69; H 2.19; Br 43.42). IR (cm^{-1}): 1415, 1328, 1232, 1199, 1151, 1105, 1020, 963, 939, 924, 886, 811, 741, 650, 624, 615, 573, 539, 513, 437, 418. MS (EI+): (M+) 367.9 (calc. 367.9). MP: 256 °C.

2,9,10b-Tribromo-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran 5

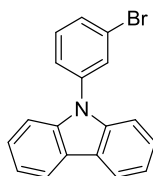
3 (38.7 g, 0.11 mol, 1.00 eq) and *N*-bromosuccinimide (24.3 g, 0.14 mol, 1.30 eq) were dissolved in 1.75 L of dry acetonitrile under a nitrogen atmosphere. The yellow solution was refluxed for 4 hours while being irradiated by a work light. The solvent was evaporated *in vacuo* to yield a light brown solid which then was dissolved in 2.00 L of DCM and washed with a saturated aqueous solution of sodium sulfite and water, respectively. The crude product was purified by column chromatography (basic aluminum oxide, DCM, length 20 cm, diameter 5 cm). The off-white solid was recrystallized from THF/methanol to yield the product as colorless crystals (43.0 g, 96.2 mmol, 91.5%).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 7.64 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.35 (dd, $J=2.1, 8.7$ Hz, 2H), 6.95 (s, 1H), 6.82 (d, $J=8.7$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 156.55, 133.93, 130.65, 127.55, 120.09, 115.18, 112.88, 62.07. IR (cm^{-1}): 1469, 1415, 1319, 1260, 121, 1185, 1097, 1003, 950, 940, 878, 808, 779, 740, 644, 625, 573, 542, 530, 454, 438, 414. HR - MS (EI+): (M-H+) 448.80350 (calc. 448.80280). MP: 217 °C (decomposition).

2,9-Dibromobenzofuro[2,3-b]benzofuran 4

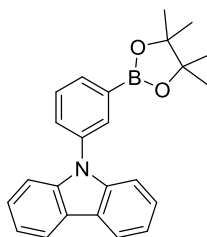
Under an argon atmosphere **5** (5.26 g, 11.8 mmol, 1.00 eq) was dissolved in 105 mL of dry THF. The solution was cooled to -78 °C and LHMDS was added dropwise within 10 min. After warming to room temperature the reaction mixture was stirred for 2 hours and then quenched by the addition triethylamine hydrochloride (4.86 g, 35.3 mmol, 3.00 eq). The solid was filtered off and the solution was concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (neutral aluminum oxide, PE : THF 99 : 1) and recrystallization from THF/Methanol to yield the product as colorless crystals (2.59 g, 7.08 mmol, 60.0 %).

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 7.88 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.43 (dd, $J=2.1, 8.7$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (126MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 167.00, 154.38, 126.24, 124.91, 122.58, 117.77, 114.04, 96.37. Elem. Anal.: C 45.88; H 1.87; Br 43.42 (calc. C 45.94; H 1.65; Br 43.66). IR (cm^{-1}): 1623, 1580, 1570, 1482, 1440, 1418, 1297, 1246, 1188, 1183, 1155, 1107, 1101, 1050, 972, 927, 856, 844, 809, 794, 743, 726, 667, 656, 590, 578, 437, 417. MS (EI+): (M+) 365.9 (calc. 365.9). MP: 246 - 248 °C.

9-(3-Bromophenyl)-carbazol

According to literature ^[110]: Carbazole (5.00 g, 29.9 mmol, 1.00 eq), which had been recrystallized from toluene before, and 1-bromo-3-iodobenzene (8.46 g, 29.9 mmol, 1.00 eq) were dissolved in 70 mL of dry DMF under an argon atmosphere. Copper (5.70 g, 89.7 mmol, 3.00 eq) and potassium carbonate (12.4 g, 89.7 mmol, 3.00 eq) were added and the reaction mixture was stirred for 15 hours at 130 °C. The mixture was diluted with ethyl acetate, filtered over a plug of Celite and washed with water. The organic phase was dried with MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE) to yield the product as a colorless solid (7.05 g, 73.0 %).

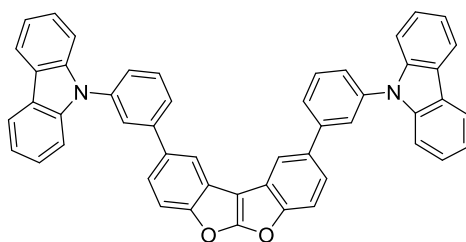
¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.20 (d, J =7.8 Hz, 2H), 7.81 (t, J =1.9 Hz, 1H), 7.65 (td, J =1.6, 7.8 Hz, 1H), 7.57 (td, J =1.9, 7.8 Hz, 1H), 7.54 - 7.45 (m, 5H), 7.41 - 7.34 (m, 2H). MS (EI+): (M+) 321.0 (calc. 321.0).

9-(3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)carbazole **38**

Under an argon atmosphere, a solution of 9-(3-Bromophenyl)carbazol (3.33 g, 10.3 mmol, 1.00 eq) in 25 mL of dry THF was cooled to -78°C and a solution of *n*-BuLi in hexanes (1.60 M, 7.11 mL, 11.4 mmol, 1.10 eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 1 hour, then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (2.06 mL, 15.5 mmol, 1.50 eq) was added dropwise and the suspension was allowed to warm to room temperature over night. The mixture was diluted with DCM and washed with aqueous 0.1 M HCl solution and water, dried with MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 4 : 1). The obtained oil was treated with ethanol to yield the product as a colorless solid (1.53 g, 4.14 mmol, 40.1 %).

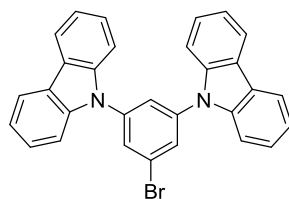
Analytical data was in accordance with literature ^[110]:

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.15 (d, J =7.7 Hz, 2H), 8.02 - 7.99 (m, 1H), 7.94 - 7.89 (m, 1H), 7.68 - 7.58 (m, 2H), 7.46 - 7.33 (m, 4H), 7.33 - 7.28 (m, 2H), 1.37 (s, 12H).

2,9-Bis(3-(carbazol-9-yl)phenyl)benzofuro[2,3-b]benzofuran 7

A suspension of dibenzofurofurane **4** (930 mg, 2.54 mmol, 1.00 eq) and **38** (2.06 g, 5.59 mmol, 2.20 eq) in a mixture of 5.1 mL of dry toluene, 5.1 mL of dry DME and 5.1 mL of an aqueous sodium carbonate solution (2.00 M, 10.2 mmol, 4.00 eq) was degassed with argon. Then, Pd(PPh₃)₄ (147 mg, 127 μmol, 0.05 eq) was added and the mixture was refluxed for 22 hours at 95°C under argon atmosphere. The reaction mixture was diluted with THF and the organic phase was *separated*. The aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were dried with MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE:THF 97:3 to 8:2, length 40 cm, diameter 10 cm) and recrystallization from THF/petroleum diethyl ether and THF/ethanol and Soxhlet-extraction with methanol (19 hours) to yield the product as a colorless solid (1.36 g, 1.97 mmol, 77.5 %).

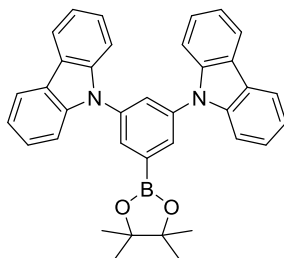
¹H NMR (500MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.18 (d, *J*=7.8 Hz, 4H), 8.04 (d, *J*=1.8 Hz, 2H), 7.89 (t, *J*=1.7 Hz, 2H), 7.80 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.71 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J*=2.1, 8.2 Hz, 4H), 7.49 (d, *J*=8.2 Hz, 4H), 7.42 (dt, *J*=0.9, 7.7 Hz, 4H), 7.31 (t, *J*=7.8 Hz, 4H). ¹³C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 167.17, 155.54, 143.31, 141.09, 138.42, 137.05, 130.49, 126.69, 126.27, 126.14, 126.03, 124.19, 123.55, 122.42, 120.51, 120.14, 118.45, 112.88, 109.96, 97.35. IR (cm⁻¹): 1595, 1495, 1478, 1452, 1417, 1366, 1334.5, 1309, 1230, 1158, 1106, 818, 793, 781, 747, 724, 706, 698, 656, 642, 615, 564, 421. HR – MS (EI+): (M+) 690.2291 (calc. 690.2307). MP: 274 °C.

9,9'-(5-Bromo-1,3-phenylene)bis(carbazole)

According to literature ^[111]: Under a nitrogen atmosphere, carbazole (888 mg, 5.31 mmol, 2.05 eq), which had been recrystallized from toluene before, was dissolved in 10 mL of dry DMF and sodium hydride (131 mg, 5.44 mmol, 2.10 eq) was added. After 0.5 hours 1-bromo-3,5-difluorobenzene (500 mg, 2.59 mmol, 1.00 eq) was added and the mixture was heated to 130 °C for 18 h. The solvent was evaporated and the residue was treated with diethyl ether and water. The aqueous phase was *separated* and washed with diethyl ether. The combined organic layers were dried with MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 9 : 1 to 3 : 2). Remaining carbazole was *separated* by recrystallization from DCM/methanol. The product was obtained as a colorless solid (900 mg, 1.85 mmol, 71.3 %).

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.16 (d, J =7.8 Hz, 4H), 7.88 (d, J =1.8 Hz, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.57 (d, J =8.2 Hz, 4H), 7.48 (t, J =7.7 Hz, 4H), 7.35 (t, J =7.4 Hz, 4H).

9,9'-(5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3-phenylene)bis(carbazole) 39

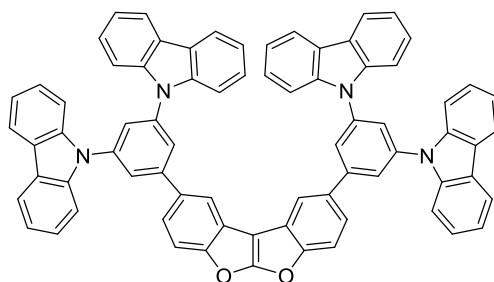


Under an argon atmosphere a solution of 9,9'-(5-bromo-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) (2.00 g, 4.10 mmol, 1.00 eq) in 70 mL of dry THF was cooled to -78°C and a 2.5 M solution of *n*-BuLi in hexanes was added dropwise (1.97 mL, 4.92 mmol, 1.20 eq). The reaction mixture was stirred for 0.5 h, then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.26 mL, 6.16 mmol, 1.50 eq) was added dropwise and the suspension was allowed to warm to room temperature over night. The reaction was quenched with 300 mL of aqueous 0.2 M HCl solution, extracted with DCM, dried with Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 9 : 1 to 8 : 2) and recrystallization from DCM/*n*-pentane to yield the product as a colorless solid (976 mg, 1.82 mmol, 45.0 %).

Analytical data was in accordance with literature ^[112].

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.21 - 8.12 (m, 6H), 7.90 (s, 1H), 7.58 - 7.42 (m, 8H), 7.38 - 7.28 (m, 4H), 1.40 (s, 12H).

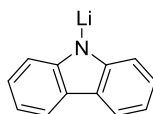
2,9-Bis(3,5-di(carbazol-9-yl)phenyl)benzofuro[2,3-b]benzofuran 8



To a solution of **12** (155 mg, 425 μmol , 1.00 eq) and **3** (500 mg, 935 μmol , 2.20 eq) in 15 mL of toluene was added an 35 wt% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (700 μL , 1.70 mmol, 4.00 eq) and the mixture was degassed with argon. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (49.1 mg, 42.5 μmol , 0.10 eq) was added and the mixture was heated to 80°C for 18 hours under an argon atmosphere. The reaction solution was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-50, gradient PE : DCM 98 : 2 to 70 : 30) and recrystallization from DCM/methanol to yield **8** as a colorless solid (130 mg, 127 μmol , 30.0%).

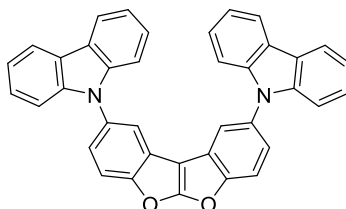
^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.17 (d, J =7.7 Hz, 8H), 8.08 (d, J =1.8 Hz, 2H), 7.99 (d, J =1.8 Hz, 4H), 7.81 (t, J =1.8 Hz, 2H), 7.72 (d, J =8.6 Hz, 2H), 7.65 (dd, J =1.8, 8.6 Hz, 2H), 7.59 (d, J =8.3 Hz, 8H), 7.41 (dt, J =1.1, 7.7 Hz, 8H), 7.31 (t, J =7.0 Hz, 8H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 167.38, 155.82, 144.99, 140.83, 140.02, 136.31, 126.36, 125.01, 124.30, 124.13, 123.84, 122.60, 120.66, 120.57, 118.62, 113.15, 109.88, 97.36. Elem. Anal.: C 87.01; H 4.57; N 5.59 (calc. C 87.04; H 4.34; N 5.49). IR (cm^{-1}): 3068.7, 3049.8, 1631.4, 1426.5, 1164.8, 1106.9, 789.2, 697.1, 506.7, 489.3, 461.3, 455.6. HR – MS (MALDI+): (M+) 1020.34865 (calc. 1020.34643). MP: 364 °C.

Lithium carbazol-9-ide



Carbazole (7.50 g, 44.85 mmol, 1.00 eq), which had been recrystallized from toluene before, was dissolved in 300 mL dry THF and cooled to -78 °C. Then a solution of *n*-BuLi 1.49 M in THF (2.73 g, 42.61 mmol, 0.95 eq) was added dropwise. After warming to room temperature the solvent was evaporated under reduced pressure without further purification. The off-white solid was stored under argon atmosphere.

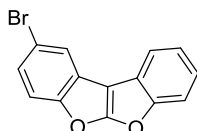
2,9-Di(carbazol-9-yl)benzofuro[2,3-*b*]benzofuran **1**



To a suspension of **4** (343 mg, 938 μmol , 1.00 eq) in 10 mL dry toluene was added lithium carbazol-9-ide (650 mg, 3.75 mmol, 4.00 eq). The mixture was degassed with argon, followed by the addition of $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (36.0 mg, 93.8 μmol , 0.1 eq) and $\text{HP}(\text{tert-Bu})_3\text{BF}_4$ (54.5 mg, 187 μmol , 0.2 eq), respectively. The reaction mixture was transferred into a microwave reactor and was rapidly heated to 80 °C under an argon atmosphere. Then it was heated to 200 °C over 3h. The completion of the reaction was checked by TLC (PE : DCM 4 : 1). The crude product was purified by column chromatography (SNAP-50, SiO_2 , PE : DCM : toluene 70 : 0 : 30, later 25 : 45 : 30). The product was obtained as a colorless powder (290 mg, 538 μmol , 57.4 %).

^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.15 (d, J =8.0 Hz, 4H), 7.91 (d, J =1.9 Hz, 2H), 7.85 (d, J =8.8 Hz, 2H), 7.54 - 7.50 (m, 2H), 7.43 - 7.38 (m, 8H), 7.32 - 7.27 (m, 4H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM- d) δ = 167.75, 154.43, 141.48, 134.47, 126.14, 124.69, 123.44, 122.76, 120.49, 120.09, 118.84, 113.85, 109.74, 97.66. IR (cm^{-1}): 1622, 1578, 1469, 1452, 1425, 1335, 1260, 1228, 1153, 1098, 1090, 1015, 904, 871, 810, 797, 763, 749, 738, 723, 705, 647, 583, 526, 448, 425, 402. HR-MS (DART+): (M+) 538.16693 (calc. 538.16813). MP: 271 °C.

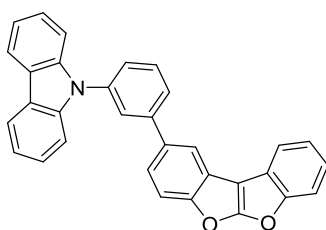
2-Bromobenzofuro[2,3-b]benzofuran **12**



Under an argon atmosphere **4** (5.00 g, 13.7 mmol, 1.00eq) was dissolved in 200 mL of dry THF and a solution of di-sec-butylmagnesium / lithium chloride in THF (1:1, 690 mM, 10.9 mL, 7.51 mmol, 0.55 eq) was added dropwise at room temperature. After 3 hours triethylammonium hydrochloride (2.44 g, 17.8 mmol, 1.30 eq) was added, followed by ethanol and DCM. The mixture was washed with water, dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (basic aluminum oxide, DCM) and repeated recrystallization from THF/methanol to yield a colorless solid (1.67 g). As judged by UPLC-MS, the final product still contained approx. 2 % of unreacted educt and 6.7 % of dehalogenated **12**. The product was used without further purification.

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM- d) δ = 7.91 (d, J =2.1 Hz, 1H), 7.77 - 7.73 (m, 1H), 7.59 (d, J =8.2 Hz, 1H), 7.48 - 7.45 (m, 1H), 7.43 - 7.38 (m, 2H), 7.35 - 7.30 (m, 1H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 166.64, 155.76, 154.30, 125.69, 125.42, 124.57, 123.41, 123.23, 122.43, 119.65, 117.48, 113.90, 112.64, 96.73. HR-MS (EI+): (M+) 285.9604 (calc. 285.9629).

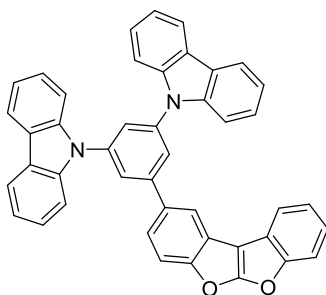
9-(3-(Benzofuro[2,3-b]benzofuran-2-yl)phenyl)carbazole **13**



To a solution of **12** (1.00 g, 3.48 mmol, 1.00 eq) and **38** (1.54 g, 4.18 mmol, 1.20 eq) in 35 mL of toluene was added an 35 wt% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (2.86 mL, 6.97 mmol, 2.00 eq) and the mixture was degassed by 3 cycles of freeze-pump-thaw. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (201 mg, 174 μmol , 0.05 eq) was added and the mixture was heated to 80 °C for 18 hours under an argon atmosphere. The reaction solution was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified twice by column chromatography (SNAP-50, gradient PE : DCM 98 : 2 to 1 : 1) and recrystallization from THF/methanol to yield a colorless solid (900 mg, 2.00 mmol, 57.5 %).

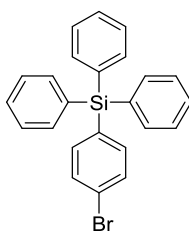
^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.21 (d, J =7.7 Hz, 2H), 8.01 (d, J =1.8 Hz, 1H), 7.91 (t, J =1.9 Hz, 1H), 7.81 (t, J =7.8 Hz, 1H), 7.78 (d, J =0.8 Hz, 1H), 7.74 (t, J =7.8 Hz, 1H), 7.66 (d, J =8.6 Hz, 1H), 7.63 - 7.59 (m, 2H), 7.58 (dd, J =1.9, 8.6 Hz, 1H), 7.54 (d, J =8.3 Hz, 2H), 7.47 (dt, J =1.2, 7.6 Hz, 2H), 7.39 (dt, J =0.9, 7.6 Hz, 1H), 7.36 - 7.30 (m, 3H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 166.74, 155.80, 155.50, 143.46, 141.13, 138.48, 136.92, 130.47, 126.65, 126.28, 126.17, 125.96, 124.45, 124.38, 123.62, 123.61, 123.13, 122.25, 120.52, 120.16, 119.67, 118.32, 112.79, 112.58, 109.98, 97.23. Elem. Anal.: C 85.34; H 4.59; N 3.03 (calc. C 85.50; H 4.26; N 3.12). IR (cm^{-1}): 1578.4, 1493.6, 1450.2, 1417.4, 1335.4, 1310.4, 1231.3, 1159.9, 1105.9, 1092.4, 786.8, 747.2, 725.1, 701.9, 657.6, 639.2, 620.0, 547.6, 421.3. HR-MS (MALDI+): (M+) 449.14173 (calc. 449.14158). MP: 157 °C.

9,9'-(5-(Benzofuro[2,3-*b*]benzofuran-2-yl)-1,3-phenylene)bis(9H-carbazole) **14**



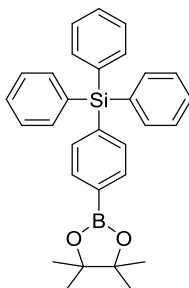
To a solution of **4** (781 mg, 2.72 mmol, 1.00 eq) and **39** (1.60 g, 2.99 mmol, 1.10 eq) in 30 mL of toluene was added an a 35 wt% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (2.24 mL, 5.44 mmol, 2.00 eq) and the mixture was degassed by 3 cycles of freeze-pump-thaw. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (157 mg, 136 μmol , 0.05 eq) was added and the mixture was heated to 80 °C for 18 hours under an argon atmosphere. The reaction solution was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified three times by column chromatography (SNAP-50, SiO_2 , gradient PE : DCM 98 : 2 to 1 : 1) and recrystallization from THF/methanol to yield a colorless solid (725 mg, 1.18 mmol, 43.3 %).

^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.20 (d, J =7.7 Hz, 4H), 8.09 (d, J =1.5 Hz, 1H), 8.05 (d, J =1.8 Hz, 2H), 7.85 (t, J =1.8 Hz, 1H), 7.77 (dd, J =6.8, 7.7 Hz, 1H), 7.70 (d, J =8.4 Hz, 1H), 7.66 (d, J =8.3 Hz, 5H), 7.60 (d, J =8.3 Hz, 1H), 7.49 (dt, J =1.3, 7.2 Hz, 4H), 7.41 - 7.29 (m, 6H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 166.87, 155.85, 155.76, 145.06, 140.87, 140.05, 135.99, 129.19, 128.38, 126.42, 124.95, 124.62, 124.53, 124.03, 123.87, 123.51, 123.27, 122.23, 120.69, 120.60, 119.75, 118.39, 113.07, 112.62, 109.94, 97.25. IR (cm^{-1}): 1580.4, 1490.7, 1453.1, 1418.4, 1333.5, 1310.3, 1228.4, 1160.9, 1106.9, 743.4, 723.1, 704.8, 423.2. HR-MS (FAB+): (M+) 614.1990 (calc. 614.1994). MP: 169 °C.

(4-Bromophenyl)triphenylsilane

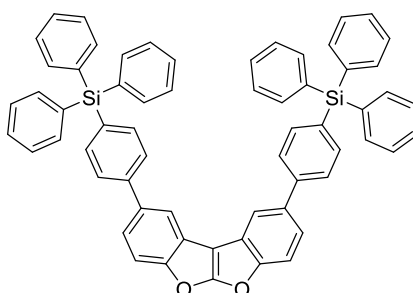
According to literature^[113]: Under an argon atmosphere, 1,4-dibromobenzene (3.00 g, 12.7 mmol, 1.00 eq), which had been recrystallized from ethyl acetate before, was dissolved in 60 mL of dry diethyl ether and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A 2.5 M solution of n-BuLi in hexanes was added dropwise (1.97 mL, 4.92 mmol, 1.20 eq), the mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 0.5 h. Then the clear solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ again and triphenylsilyl chloride (3.15 g, 10.7 mmol, 0.84 eq) in 30 mL dry diethyl ether was added dropwise. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 2 h. The reaction was quenched with water, extracted with diethyl ether and DCM, dried with Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by recrystallization from diethyl ether/DCM/methanol to yield the product as a colorless solid (4.23 g, 10.2 mmol, 95.0 %).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) $\delta = 7.62 - 7.35$ (m, 19H).

Triphenyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silane 40

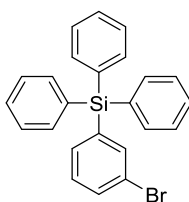
According to literature^[113]: Under a nitrogen atmosphere, a suspension of (4-bromophenyl)triphenylsilane (4.23 g, 10.2 mmol, 1.00 eq), potassium acetate (2.20 g, 22.4 mmol, 2.20 eq), bis(pinacolato)diboron (3.88 g, 15.2 mmol, 1.50 eq) and Pd(dppf) Cl_2 (112 mg, 152 μmol , 0.015 eq) in 35 mL dry 1,4-dioxane was heated to $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in DCM. The solution was washed with water, dried with Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : diethyl ether 9 : 1) and recrystallization from DCM/ethanol to yield a colorless solid (3.73 g, 8.06 mmol, 79.0 %).

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM-d) $\delta = 7.82$ (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.62 - 7.55 (m, 8H), 7.44 (t, $J=7.3$ Hz, 3H), 7.38 (t, $J=7.8$ Hz, 6H), 1.36 (s, 12H).

2,9-Bis(4-(triphenylsilyl)phenyl)benzofuro[2,3-b]benzofuran 15

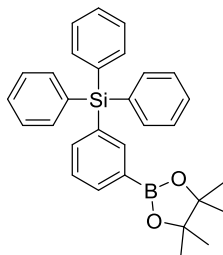
To a solution of **4** (500 mg, 1.37 mmol, 1.00 eq) and **40** (1.39 g, 3.01 mmol, 2.20 eq) in 15 mL of toluene was added an 35 wt% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (2.25 mL, 5.46 mmol, 4.00 eq) and the mixture was degassed with argon. Pd(PPh₃)₄ (158 mg, 137 μmol, 0.10 eq) was added and the mixture was heated to 80 °C for 18 hours under an argon atmosphere. The reaction solution was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO₄ und concentrated *in vacuo*. The crude product was purified twice by column chromatography (SNAP-50, SiO₂, gradient PE : DCM 7 : 3 to 1 : 1 and SNAP-50, basic aluminum oxide, gradient PE : DCM 9 : 1 to 3 : 2) to yield a colorless solid (535 mg, 610 μmol, 44.7 %).

¹H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.95 - 7.92 (m, 2H), 7.64 - 7.53 (m, 22H), 7.48 - 7.45 (m, 2H), 7.33 (s, 18H). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 166.93, 155.31, 142.34, 137.73, 136.96, 136.42, 134.23, 132.96, 129.64, 127.92, 126.92, 124.02, 122.22, 118.27, 112.56, 97.28. Elem. Anal.: C 84.84; H 5.32 (calc. C 84.89; H 5.06). IR (cm⁻¹): 3064.8, 3042.1, 1624.2, 1586.1, 1427.0, 1263.1, 1160.4, 1105.9, 801.7, 695.6, 680.2, 651.3, 537.0, 525.5, 507.6, 491.7, 456.5, 442.1. HR-MS (DART+): (M+) 876.2887 (calc. 876.2880). MP: 182 °C

(3-Bromophenyl)triphenylsilane

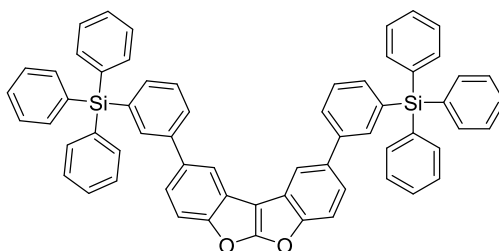
According to literature ^[114]: Under an argon atmosphere, 1,3-dibromobenzene (1.95 g, 8.27 mmol, 1.00 eq), was dissolved in 15 mL of dry THF and cooled to -78 °C. A 2.5 M solution of n-BuLi in hexanes (3.31 mL, 8.27 mmol, 1.00 eq) was added dropwise. After 0.75 h, triphenylsilyl chloride (3.15 g, 10.7 mmol, 0.84 eq) was added and the mixture was allowed to warm to room temperature over night. The reaction was quenched with water, extracted with DCM, dried with MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-100, SiO₂, PE) to yield the product as a colorless solid (521 mg, 1.25 mmol, 15.2%).

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.70 - 7.65 (m, 1H), 7.61 - 7.52 (m, 7H), 7.51 - 7.35 (m, 10H), 7.30 - 7.22 (m, 1H)

Triphenyl(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silane **41**

Under an argon atmosphere a solution of (3-bromophenyl)triphenylsilane (460 mg, 1.11 mmol, 1.00 eq) in 10 mL of dry THF was cooled to -78°C and a 2.5 M solution of n-BuLi in hexanes was added dropwise (487 μL , 1.22 mmol, 1.10 eq). The reaction mixture was stirred for 0.5 hour, then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (316 μL , 1.55 mmol, 1.40 eq) was added and the suspension was allowed to warm to room temperature over 3 h. The reaction was quenched with aqueous 0.1 M HCl solution and extracted with diethyl ether. The combined organic layers were dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-50, SiO_2 , PE : DCM 9 : 1 to 3 : 2) to yield a colorless solid (140 mg, 303 μmol , 27.3 %).

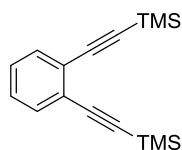
^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.13 - 8.09 (m, 1H), 7.89 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J=1.4, 8.0$ Hz, 6H), 7.47 - 7.41 (m, 3H), 7.41 - 7.34 (m, 7H), 1.32 (s, 12H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 142.64, 139.54, 136.63, 136.26, 134.51, 133.41, 129.66, 127.98, 127.31, 83.87, 25.01. IR (cm^{-1}): 3049.8, 2981.4, 1590.0, 1422.7, 1384.6, 1352.8, 1311.8, 1145.5, 1127.6, 1108.8, 958.9, 863.9, 836.9, 698.5, 667.7, 524.5, 506.7. HR-MS (ESI $^{+}$): (M $^{+}$) 501.18184 (calc. 501.18180). MP: 141°C .

2,9-Bis(3-(triphenylsilyl)phenyl)benzofuro[2,3-b]benzofuran **16**

To a solution of **4** (51.6 mg, 141 μmol , 1.00 eq) and **41** (137 mg, 296 μmol , 2.10 eq) in 2 mL of toluene was added an 35 wt% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (233 μL , 564 μmol , 4.00 eq) and the mixture was degassed with argon. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (16.3 mg, 14.1 μmol , 0.10 eq) was added and the mixture was heated to 80°C for 18 hours under an argon atmosphere. The reaction solution was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-50, SiO_2 , DCM) and recrystallization from chloroform/methanol to yield a colorless solid (75.0 mg, 85.5 μmol , 60.6 %).

^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.92 - 7.86 (m, 4H), 7.78 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.68 - 7.56 (m, 16H), 7.54 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.48 - 7.37 (m, 20H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 167.02, 155.31, 140.78, 138.15, 136.61, 135.54, 135.52, 135.17, 134.32, 129.85, 128.94, 128.49, 128.11, 124.11, 122.40, 118.39, 112.61, 97.35. Elem. Anal.: C 87.01; H 4.57; N 5.59 (calc. C 87.04; H 4.34; N 5.49). IR (cm^{-1}): 3064.8, 3046.0, 1585.6, 1454.0, 1426.5, 1407.3, 1165.2, 1106.9, 997.5, 789.2, 745.3, 727.5, 697.1, 626.2, 559.2, 506.7, 489.3, 464.7. HR-MS (DART+): (M+) 876.2906 (calc. 876.2880). MP: 302 °C.

1,2-Bis(trimethylsilyl)ethynylbenzene

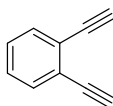


Diisopropylamine (31.7 mL, 226 mmol, 2.50 eq) was added to a solution of 1,2-dibromobenzene (10.9 mL, 90.3 mmol, 1.00 eq) and 100 mL dry THF and degassed with argon and ultrasonication. TMSA (30.9 mL, 217 mmol, 2.40 eq) was degassed *separately* by 3 cycles of freeze-pump-thaw. The liquids were mixed and copper iodide (86.0 mg, 451 μmol , 0.005 eq), Pd[dba]₂ (260 mg, 451 μmol , 0.005 eq) and HP(*tert*-Bu)₃BF₄ (262 mg, 903 μmol , 0.01 eq) were added sequentially. After 16 hours more Pd[dba]₂ (130 mg, 226 μmol , 0.0025 eq) and HP(*tert*-Bu)₃BF₄ (65.0 mg, 224 μmol , 0.0025 eq) were added. The reaction mixture was stirred at 60 °C for additional 72 h. The suspension was filtered over sand and a plug of Celite and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, gradient PE to PE : EE 95 : 5). The product was obtained as a light brown viscous oil (23.7 g, 87.5 mmol, 97 %).

Analytical data was in accordance with literature ^[77]:

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.47 (dd, $J=3.3, 5.8$ Hz, 2H), 7.25 (dd, $J=3.4, 5.8$ Hz, 2H), 0.28 (s, 18H).

1,2-Bis(ethynyl)benzene

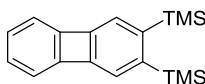


1,2-Bis(trimethylsilyl)ethynylbenzene (23.7 g, 87.5 mmol, 1.00 eq) was dissolved in 200 mL DCM/MeOH (1:1) and the mixture was degassed with argon. Potassium carbonate (24.2 g, 175 mmol, 2.00 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2.5 h. The reaction mixture was diluted with DCM and washed with water and brine and dried with MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 9 : 1) and Kugelrohr distillation (0.73 mbar, 80 °C). 1,2-Bis(ethynyl)benzene was obtained as a yellow viscous oil (9.13 g, 87.5 mmol, 83%).

Analytical data was in accordance with literature ^[77]:

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.53 (dd, *J*=3.4, 5.8 Hz, 2H), 7.32 (dd, *J*=3.3, 5.8 Hz, 2H), 3.35 (s, 2H).

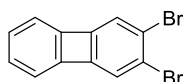
2,3-Bis(trimethylsilyl)biphenylene



According to literature ^[80]: A solution of 1,2-Bis(ethynyl)benzene (9.13 g, 72.4 mmol, 1.00 eq) in bis(trimethylsilyl)acetylene (40 mL, 177 mmol, 4.30 eq) was degassed with argon. Cyclopentadienylcobalt dicarbonyl (761 μ L, 5.79 mmol, 0.08 eq) was added and the brown solution was added dropwise to refluxing, degassed bis(trimethylsilyl)acetylene (305 mL, 1.35 mol, 18.6 eq; bath temperature 155 °C) over 6.5 hours using a syringe pump while being irradiated with a portable floodlight (power reduced to 70%). The reaction was refluxed under irradiation (power reduced to 30%) for additional 14 h. Excess BTMSA was recovered by vacuum distillation. The crude product was purified by Kugelrohr distillation and subsequent column chromatography (basic ALOX, PE). **3 B** was obtained as a yellow oil (13.4 g, 40.3 mmol, 63.0 %).

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 6.97 (s, 2H), 6.77 - 6.71 (m, 2H), 6.70 - 6.63 (m, 2H), 0.34 (s, 18H).

2,3-Dibrombiphenylene **19**

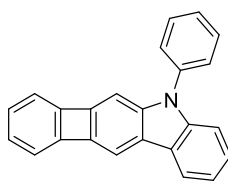


2,3-Bis(trimethylsilyl)biphenylene (9.70 g, 32.7 mmol, 1.00 eq) was dissolved in 95 mL methanol under nitrogen atmosphere. Sodium bromide (8.41 g, 81.8 mmol, 2.50 eq) and *N*-bromosuccinimide (14.6 g, 81.8 mmol, 2.50 eq) were added slowly while stirring and cooling with a water bath. The water bath was removed and stirring was continued for 7 h. The reaction mixture was diluted with

DCM, washed with water and a saturated solution of sodium sulfite and dried with MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE to PE : EE 97 : 3). **4** was obtained as a light yellow solid (9.66 g, 31.2 mmol, 95.0 %).

^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM- d) δ = 6.86 (s, 2H), 6.85 - 6.82 (m, 2H), 6.72 - 6.69 (m, 2H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 151.21, 149.44, 129.41, 123.38, 122.70, 118.73. IR (cm^{-1}): 3063.3, 1563.5, 1444.4, 1414.5, 1324.3, 1244.3, 1199.0, 993.1, 935.7, 868.2, 794.5, 737.6, 629.6, 505.2, 413.6. HR-MS (EI+): (M+) 307.8850 (calc. 307.8836). MP: 149 – 151 °C.

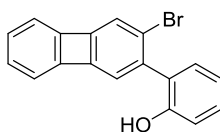
5-Phenyl-benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]carbazole **18**



Under an argon atmosphere, **19** (2.00 g, 6.45 mmol, 1.00 eq) was dissolved in 60 mL of dry toluene and diphenylamine (1.31 g, 7.74 mmol, 1.20 eq) and sodium *tert*-butoxide (1.86 g, 19.4 mmol, 3 eq) were added. The mixture was degassed with argon for 0.5 h. $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (72.4 mg, 323 μmol , 0.05 eq) and $\text{HP}(\text{tert-Bu})_3\text{BF}_4$ (187 mg, 645 μmol , 0.10 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 105 °C for 21 h. The same amount of catalyst and ligand were added and stirring at 105 °C was continued for 70 h. The reaction mixture was diluted with diethyl ether and washed carefully with a solution of sodium hydrogen carbonate and brine and the organic layers were dried with MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , 1% triethylamine, gradient pentane to pentane : DCM 4 : 1) and repeated recrystallization from DCM/MeOH. **5** was obtained as yellow crystals (1.20 g, 3.78 mmol, 58.5%).

^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM- d) δ = 7.91 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.63 - 7.57 (m, 2H), 7.53 - 7.45 (m, 3H), 7.36 (s, 1H), 7.30 - 7.26 (m, 2H), 7.24 - 7.18 (m, 1H), 6.81 - 6.71 (m, 3H), 6.68 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J=6.9$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM- d) δ = 151.47, 149.84, 149.72, 142.82, 140.62, 140.17, 137.36, 129.97, 128.89, 127.95, 127.89, 127.53, 124.71, 124.31, 120.87, 120.46, 119.48, 117.39, 116.83, 110.26, 110.22, 102.86. Elem. Anal.: C 90.63; H 4.84; N 4.25 (calc. C 90.82; H 4.76; N 4.41). IR (cm^{-1}): 3040.7, 1740.9, 1595.3, 1497.9, 1471.9, 1441.5, 1417.4, 1399.1, 1344.6, 1231.8, 1206.7, 1156.1, 852.8, 756.9, 748.7, 734.2, 722.6, 697.6, 678.3, 641.2, 538.5, 404.0. HR-MS (EI+): (M+) 317.1202 (calc. 317.1205). MP: 140 °C.

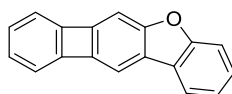
2-(3-Bromobiphenylen-2-yl)phenol **27**



Under an argon atmosphere **19** (1.68 g, 5.41 mmol, 1.00 eq), 2-hydroxyphenylboronic acid pinacol ester (1.19 g, 5.41 mmol, 1.00 eq) and triphenylphosphine (141 mg, 541 μmol , 0.10 eq) were dissolved in 21 mL of THF. An aqueous solution of K_2CO_3 (2.00 M, 19.0 mL, 37.9 mmol, 7.00 eq) was added and the resulting mixture was degassed with argon. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (187 mg, 162 μmol , 0.03 eq) was added and the solution was stirred for 18 hours at 80 °C. Another portion of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (70 mg, 60.5 μmol , 0.01 eq) was added and stirring was continued for 24 h. The reaction mixture was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO_4 und concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-100, SiO_2 , PE : DCM 85 : 15, later 7 : 3) to yield an off-white solid (1.42 g, 4.39 mmol, 81.3 %).

^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.30 (dt, $J=1.5, 7.8$ Hz, 1H), 7.12 (dd, $J=1.5, 7.6$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.96 (s, 1H), 6.87 - 6.82 (m, 2H), 6.77 - 6.70 (m, 2H), 6.59 (s, 1H), 4.82 (s, 1H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 152.61, 152.36, 151.02, 150.06, 149.67, 136.55, 130.26, 129.90, 129.50, 129.17, 128.18, 123.31, 122.33, 120.88, 120.77, 118.69, 118.56, 115.97. IR (cm^{-1}): 3509.8, 3380.6, 3057.1, 1574.5, 1491.1, 1449.2, 1415.0, 1327.7, 1282.4, 1217.8, 1178.2, 1154.1, 1097.7, 1019.6, 985.4, 840.8, 741.4, 730.4, 632.5, 493.6, 427.1. HR-MS (EI+): (M+) 321.9986 (calc. 321.9993). MP: 146 °C.

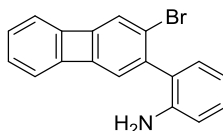
Biphenyleno[2,3-b]benzofuran **26**



Under an argon atmosphere, **27** (2.30 g, 7.12 mmol, 1.00 eq), CuO (1.72 g, 21.6 mmol, 3.00 eq) and K_2CO_3 (4.98 g, 36.1 mmol, 5.00 eq) were suspended in 250 mL of dry pyridine, degassed with argon and stirred at 130 °C for 72 h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was suspended in DCM. After filtration over a plug of Celite, the solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 4 : 1, later 3 : 2) and recrystallization from toluene to yield **26** as yellow crystals (1.15 g, 4.75 mmol, 67.3 %).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.76 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.40 - 7.28 (m, 2H), 7.16 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 6.86 - 6.65 (m, 4H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 156.47, 155.97, 151.26, 150.46, 149.06, 145.86, 129.17, 128.65, 125.95, 125.02, 123.01, 122.09, 119.85, 117.89, 117.23, 111.72, 110.30, 104.87. Elem. Anal.: C 89.28; H 4.24 (calc. C 89.24; H 4.16). IR (cm^{-1}): 3040.7, 1740.9, 1453.1, 1415.9, 1387.0, 1251.5, 1194.2, 1102.1, 920.3, 864.4, 849.9, 765.6, 750.6, 738.1, 729.4, 718.8, 703.8, 657.6, 568.4, 506.2, 417.0. HR-MS (EI+): (M+) 242.0719 (calc. 242.0732). MP: 225 °C.

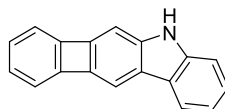
2-(3-Bromobiphenylen-2-yl)aniline **23**



Under an argon atmosphere **19** (9.00 g, 29.0 mmol, 1.00 eq), 2-aminophenylboronic acid hydrochloride (5.03 g, 29.0 mmol, 1.00 eq) and triphenylphosphine (457 mg, 1.74 mmol, 0.06 eq) were dissolved in 50 mL of THF. An aqueous solution of K_2CO_3 (2.00 M, 170 mL, 203 mmol, 7.00 eq) was added and the resulting mixture was degassed with argon. $Pd(PPh_3)_4$ (1.01 g, 871 μ mol, 0.03 eq) was added and the solution was stirred for 48 hours at 80 °C. The reaction mixture was diluted with DCM, washed with water, dried with Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-340, SiO_2 , PE : DCM 9 : 1, later gradient 55 : 45 to 40 : 60) to yield unreacted educt (1.45g, 4.67 mmol) and a yellow solid (6.54 g, >20.3 mmol, >83.3 %) consisting of **23** and a small amount of **22** according to TLC. A small amount was further purified to yield pure **23** for analysis.

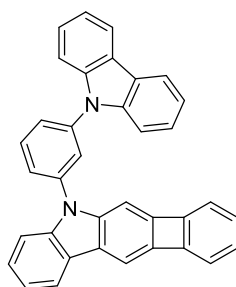
1H NMR (600MHz, CHLOROFORM- d) δ = 7.19 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.02 (dd, $J=1.1, 7.4$ Hz, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.86 - 6.80 (m, 3H), 6.78 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.75 - 6.68 (m, 2H), 6.59 (s, 1H), 3.75 - 3.45 (m, 2H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM- d) δ = 151.88, 150.80, 150.23, 149.82, 143.54, 139.06, 130.04, 129.27, 129.15, 128.95, 127.56, 122.97, 122.29, 120.81, 118.45, 118.42, 118.34, 115.65. IR (cm^{-1}): 3425.9, 3346.3, 3055.6, 1612.6, 1571.2, 1495.5, 1450.2, 1412.6, 1295.4, 1212.0, 1151.7, 989.3, 864.4, 732.3, 604.0, 547.2, 486.9. HR-MS (ESI+): (M+H+) 322.02259 (calc. 322.02259). MP: 112 °C.

5H-Benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]carbazole **22**



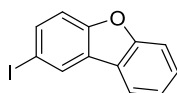
Under an argon atmosphere, **23** (6.54 g, 20.3 mmol, 1.00 eq), CuO (4.84 g, 60.9 mmol, 3.00 eq) and K_2CO_3 (14.0 g, 101 mmol, 5.00 eq) were suspended in 680 mL of dry pyridine, degassed with argon and stirred at 130 °C for 4 days. More CuO (2.00 g, 25.2 mmol, 1.23 eq) was added and stirring was continued for 24 h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was extracted in refluxing chloroform. The remaining solid was filtered off and extracted in 400 mL of refluxing toluene. The hot solution was filtered and the residue was treated the same way five more times. From toluene extracts 2-6 precipitated pure **22** upon cooling. The product was filtered off. The mother liquors were concentrated *in vacuo* and the obtained crude product was purified by recrystallization from toluene. Toluene extract 1 and the chloroform extract were concentrated *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (basic aluminum oxide, DCM) and repeated recrystallization from toluene. **22** was obtained as a yellow solid (2.80 g, 11.6 mmol, 57.2 %).

1H NMR (300MHz, Cl_2CDCl_2 , 373 K) δ = 8.08 - 7.91 (m, 1H), 7.87 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.42 - 7.27 (m, 3H), 7.21 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.90 - 6.66 (m, 5H). ^{13}C NMR (75MHz, Cl_2CDCl_2 , 373 K) δ = 162.91, 151.18, 149.52, 145.83, 142.32, 138.88, 138.42, 128.63, 127.64, 124.41, 124.16, 119.91, 119.14, 117.10, 116.40, 110.71, 109.91, 103.11. Elem. Anal.: C 89.47; H 4.79; N 5.72 (calc. C 89.60; H 4.60; N 5.80). IR (cm^{-1}): 3404.2, 3044.0, 2938.5, 1597.2, 1471.9, 1443.9, 1417.9, 1396.6, 1326.7, 1273.2, 1246.7, 922.2, 862.0, 734.7, 723.1, 573.2, 508.6, 470.0, 463.7. HR-MS (ESI+): (M+H+) 241.0904 (calc. 241.0892). MP: 200 °C.

5-(3-(Carbazol-9-yl)phenyl)-benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]carbazole **24**

Under an argon atmosphere **22** (800 mg, 3.32 mmol, 1.00 eq), 9-(3-bromophenyl)carbazole (1.60 g, 4.97 mmol, 1.50 eq), Cs₂CO₃ (2.16 g, 6.63 mmol, 2.00 eq) and 1,3-di(pyridin-2-yl)propane-1,3-dione (150 mg, 663 μmol, 0.20 eq) were suspended in 25 mL of dry DMF and degassed with argon. CuI (126 mg, 663 μmol, 0.20 eq) was added and the mixture was heated to 145 °C. After 2 and 5 days, respectively, CuI (63 mg, 331 μmol, 0.10 eq) and 1,3-Di(pyridin-2-yl)propane-1,3-dione (75 mg, 331 μmol, 0.10 eq) were added again. After 6 days the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was suspended in DCM. After filtration over a plug of Celite, the solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography (SNAP-340, SiO₂, gradient PE : DCM : toluene 4 : 0 : 1 to 6.8 : 3.2 : 2) to yield **24** as a yellow solid (940 mg, 1.95 mmol, 58.8 %).

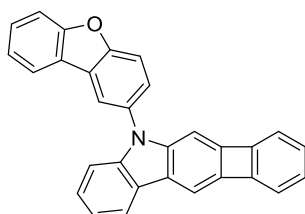
¹H NMR (600MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.17 (d, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.92 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.85 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.77 (t, *J*=1.9 Hz, 1H), 7.75 - 7.71 (m, 1H), 7.66 - 7.62 (m, 1H), 7.54 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.46 (t, *J*=6.9 Hz, 2H), 7.42 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.35 - 7.29 (m, 3H), 7.25 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.79 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 6.74 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 6.69 (d, *J*=6.6 Hz, 1H), 6.63 (d, *J*=6.6 Hz, 1H). ¹³C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 151.19, 149.89, 149.56, 143.15, 140.53, 140.13, 139.75, 139.35, 138.87, 131.16, 128.86, 127.97, 126.19, 126.08, 126.04, 125.49, 124.84, 124.40, 123.64, 121.06, 120.72, 120.49, 120.41, 119.51, 117.41, 116.82, 110.17, 109.97, 109.68, 102.59. IR (cm⁻¹): 3046.0, 1734.1, 1595.3, 1495.0, 1472.3, 1442.9, 1416.9, 1398.6, 1333.5, 1308.9, 1228.4, 1151.8, 741.0, 731.8, 721.7, 701.4. HR-MS (EI+): (M+) 482.1778 (calc. 482.1783). MP: 136 °C.

2-Iododibenzofuran

According to literature ^[115]: To a solution of dibenzofuran (2.02 g, 12.0 mmol, 1.00 eq) in 27 mL of acetic acid was added iodine (2.53 g, 9.97 mmol, 0.83 eq), iodic acid (1.06 g, 6.01 mmol, 0.50 eq), 0.3 mL of sulfuric acid, 1.4 mL of chloroform and 1.9 mL of water. The mixture was stirred for 75 minutes at 45 °C. Saturated aqueous sodium sulfite solution was added in excess. The mixture was extracted with DCM and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EE 50 : 1), affording a mixture of starting material, product and side-product (2,7-diiododibenzofurane). Repeated sublimation afforded sufficiently pure 2-iododibenzofurane as a colorless solid (1.55 g, 5.27 mmol, 43.9%).

^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.28 (d, J =1.4 Hz, 1H), 7.91 (d, J =7.7 Hz, 1H), 7.73 (dd, J =1.8, 8.7 Hz, 1H), 7.58 (d, J =8.3 Hz, 1H), 7.50 (t, J =8.3 Hz, 1H), 7.37 (t, J =7.2 Hz, 2H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM- d) δ = 156.43, 155.73, 135.76, 129.74, 128.04, 127.05, 123.25, 123.04, 120.95, 113.90, 111.96, 85.86. MS (EI+): (M+) 293.9 (calc. 294.0).

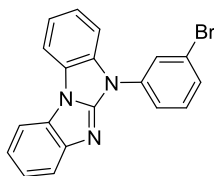
5-(Dibenzo[b,d]furan-2-yl)-benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]carbazole **21**



Under an argon atmosphere **22** (800 mg, 3.32 mmol, 1.00 eq), 2-iododibenzofurane (1.17 g, 3.98 mmol, 1.20 eq), Cs_2CO_3 (2.16 g, 6.63 mmol, 2.00 eq) and 1,3-di(pyridin-2-yl)propane-1,3-dione (225 mg, 995 μmol , 0.30 eq) were suspended in 16 mL of dry DMF and degassed with argon. CuI (189 mg, 995 μmol , 0.30 eq) was added and the mixture was heated to 145 $^\circ\text{C}$ for 18 h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was suspended in DCM. After filtration over a plug of Celite, the solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography (SNAP-340, SiO_2 , gradient PE : DCM 9 : 1 to 3 : 1) to yield **21** as a yellow solid (1.24 g, 3.04 mmol, 91.6 %).

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.07 (d, J =2.1 Hz, 1H), 7.99 - 7.92 (m, 2H), 7.78 (d, J =8.5 Hz, 1H), 7.67 (d, J =8.2 Hz, 1H), 7.60 - 7.52 (m, 2H), 7.39 (d, J =0.9 Hz, 2H), 7.32 - 7.21 (m, 3H), 6.78 (t, J =7.1 Hz, 1H), 6.75 - 6.67 (m, 3H), 6.61 - 6.57 (m, 1H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM- d) δ = 157.15, 155.36, 151.48, 149.81, 149.79, 142.81, 141.27, 140.81, 132.26, 128.91, 128.14, 127.95, 126.81, 125.79, 124.76, 124.23, 123.83, 123.30, 121.13, 120.75, 120.45, 120.11, 119.54, 117.40, 116.83, 112.95, 112.13, 110.29, 110.15, 102.80. IR (cm^{-1}): 3046.0, 1597.2, 1489.7, 1478.1, 1471.4, 1451.6, 1417.9, 1237.5, 1195.6, 1145.0, 1103.0, 1015.8, 840.8, 814.2, 746.3, 730.8, 719.3, 657.1, 407.8. HR-MS (EI+): (M+) 407.1320 (calc. 407.1310). MP: 208 $^\circ\text{C}$.

5-(3-Bromophenyl)-benzimidazo[1,2-a]benzimidazole

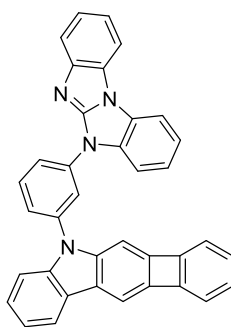


According to literature ^[88]: Under an argon atmosphere, 5H-benzo[d]benzo[4,5]imidazo[1,2-a]imidazole (5.00 g, 29.9 mmol, 1.00 eq), CuI (368 mg, 1.93 mmol, 0.20 eq), l-proline (444 mg, 3.86 mmol, 0.40 eq) and Cs_2CO_3 (6.92 g, 21.2 mmol, 2.20 eq) were suspended in 38 mL of dry DMSO. 1-Bromo-3-iodobenzene (3.00 g, 10.6 mmol, 1.10 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 18 hours at 100 $^\circ\text{C}$. The mixture was poured on water and the precipitated solid was filtered of

and washed with water. The crude product was purified by recrystallization from toluene to yield the product as a colorless solid (1.80 g, 51.5 %).

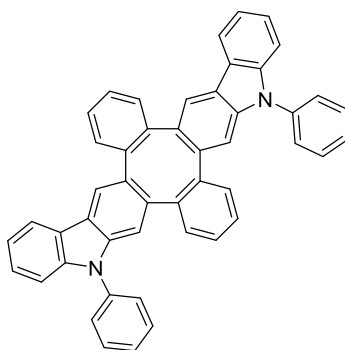
^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.02 (t, J =1.9 Hz, 1H), 7.88 - 7.82 (m, 3H), 7.79 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.62 - 7.55 (m, 2H), 7.51 (t, J =8.3 Hz, 1H), 7.43 - 7.30 (m, 4H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 152.34, 147.05, 136.63, 134.79, 131.47, 130.78, 128.17, 127.54, 125.81, 123.62, 123.49, 123.43, 123.38, 122.70, 120.71, 119.22, 111.04, 110.94, 110.38. IR (cm^{-1}): 3042.1, 1634.3, 1571.7, 1557.7, 1549.0, 1497.4, 1488.7, 1476.2, 1454.0, 1429.9, 1416.4, 1196.1, 1162.3, 962.7, 774.7, 733.7, 726.0, 707.7, 694.2, 686.5, 669.1. HR-MS (ESI+): (M+H+) 362.02874 (calc. 362.02915). MP: 169 °C.

5-(3-(5H-benzo[d]benzo[4,5]imidazo[1,2-a]imidazol-5-yl)phenyl)-benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]carbazole
25



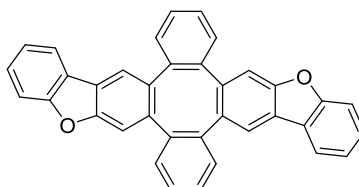
Under an argon atmosphere **22** (800 mg, 3.32 mmol, 1.00 eq), 5-(3-Bromophenyl)-benzimidazo[1,2-a]benzimidazole (1.80 g, 4.97 mmol, 1.50 eq), Cs_2CO_3 (2.16 g, 6.63 mmol, 2.00 eq) and 1,3-di(pyridin-2-yl)propane-1,3-dione (225 mg, 995 μmol , 0.30 eq) were suspended in 40 mL of dry DMF and degassed with argon. CuI (189 mg, 995 μmol , 0.30 eq) was added and the mixture was heated to 145 °C for 4 days. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was suspended in DCM. After filtration over sand, the solvent was removed and the crude product was purified by column chromatography (SNAP-340, SiO_2 , gradient PE : DCM 1 : 4 to DCM) and recrystallization from chloroform/ethanol to yield **25** as a yellow solid (1.25 g, 2.39 mmol, 72.1 %).

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.10 - 8.01 (m, 2H), 7.92 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.89 - 7.83 (m, 3H), 7.80 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.63 (dd, J =8.0, 16.5 Hz, 2H), 7.46 (d, J =8.2 Hz, 1H), 7.43 - 7.30 (m, 6H), 7.27 - 7.21 (m, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.82 - 6.72 (m, 2H), 6.68 (d, J =6.9 Hz, 1H), 6.64 (d, J =6.6 Hz, 1H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 152.43, 151.32, 150.01, 149.75, 147.06, 143.30, 140.26, 139.83, 138.89, 136.93, 134.69, 131.58, 128.96, 128.21, 128.09, 126.10, 125.91, 124.98, 124.55, 123.66, 123.55, 123.48, 122.85, 122.76, 121.22, 120.87, 120.76, 119.61, 119.23, 117.53, 116.95, 111.13, 111.01, 110.43, 110.27, 110.26, 102.90. IR (cm^{-1}): 3049.8, 1741.8, 1631.4, 1586.1, 1550.0, 1496.4, 1466.6, 1456.9, 1449.7, 1417.9, 1398.6, 1232.2, 1197.1, 1143.5, 856.2, 727.9, 711.6, 699.5, 531.2, 419.4. HR-MS (ESI+): (M+H+) 523.19312 (calc. 523.19172). MP: 180 °C.

Isomeric mixture of tetraphenylene **17**

Biphenylene **18** (1.07 g, 3.37 mmol) was finely pulverized and placed in a small glass vial. The vial was evacuated and backfilled with argon (3x) then evacuated again, sealed and heated to 400 °C for 1 h in an oven. The obtained dark brown solid was purified repeatedly by column chromatography (basic aluminium oxide, SiO₂, PE : DCM 5 : 1, later 3 : 1) and reverse phase HPLC (portions of 100 mg, Reprisil 100 C18 column, 8 mL/min, 0.1 % HCOOH, gradient H₂O : THF 1 : 1 to 5 : 95). The fractions containing product were diluted with DCM, washed with a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. Precipitation from DCM in PE yielded pure **17** as a colorless solid (725 mg, 1.14 mmol, 67.7 %).

¹H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.05 - 7.79 (m), 7.55 - 7.01 (m). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 142.78, 142.69, 142.63, 142.58, 142.53, 142.49, 142.40, 142.36, 142.33, 142.11, 142.08, 141.86, 141.35, 141.33, 140.78, 140.48, 140.36, 140.28, 140.23, 140.16, 140.10, 140.04, 137.78, 137.75, 137.71, 137.66, 134.97, 134.89, 134.73, 134.55, 134.48, 134.33, 129.85, 129.83, 129.80, 129.63, 129.62, 129.56, 129.54, 129.38, 129.26, 128.93, 128.87, 127.45, 127.33, 127.29, 127.27, 127.24, 127.17, 127.13, 127.06, 127.03, 126.99, 126.90, 125.96, 125.90, 123.28, 123.25, 123.20, 123.12, 122.62, 122.60, 122.51, 122.43, 122.37, 121.23, 120.89, 120.55, 120.52, 120.32, 120.26, 120.16, 120.01, 119.97, 119.95, 110.46, 110.10, 109.86, 109.83, 109.74, 109.68. Elem. Anal.: C 90.93; H 4.84; N 4.43 (calc. C 90.82; H 4.76; N 4.41). IR (cm⁻¹): 3042.1, 1595.3, 1498.9, 1461.3, 1449.2, 1431.8, 1416.9, 1361.9, 1304.1, 1231.8, 1152.7, 759.3, 737.1, 693.7, 676.4, 652.7, 558.2, 485.0, 482.1. HR-MS (MALDI+): (M+) 634.24080 (calc. 634.24090). MP: 262-270 °C.

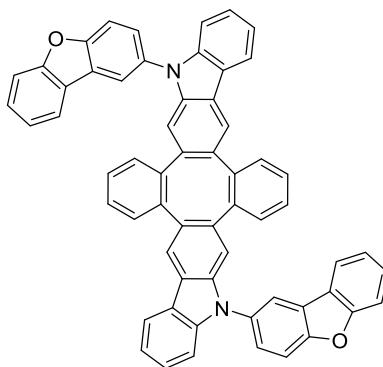
Isomeric mixture of tetraphenylene **27**

In a glovebox, biphenylene **26** (500 mg, 2.06 mmol, 1.00 eq) and triphenylphosphine (2.17 g, 8.26 mmol, 4.00 eq) were dissolved in 12 mL of dry Me-THF in a microwave vial. To the yellow solution was added Ni(COD)₂ (568 mg, 2.06 mmol, 1.00 eq) and the mixture turned dark red immediately. While stirring at room temperature for 30 min, the solution turned dark green. The vial was sealed, transferred into a microwave reactor and was gradually heated to 200°C over 30 min. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography

(SNAP-340, SiO₂, PE : DCM 88 : 12 and SNAP-50, basic aluminium oxide, gradient PE : DCM 88 : 12 to 3 : 1) and recrystallization from DCM/methanol to yield **27** as a colorless solid (293 mg, 604 μmol, 58.6 %).

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.93 - 7.73 (m), 7.59 - 7.18 (m). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 156.86, 156.84, 156.80, 155.72, 155.66, 155.63, 155.61, 155.59, 142.02, 141.96, 141.83, 141.76, 141.69, 141.62, 141.58, 141.39, 141.29, 141.26, 141.19, 137.31, 137.11, 137.02, 136.97, 136.96, 136.92, 129.62, 129.52, 129.41, 129.28, 129.18, 129.13, 129.07, 129.03, 128.93, 127.71, 127.67, 127.56, 127.52, 127.37, 127.32, 127.28, 124.20, 124.18, 124.14, 124.12, 123.70, 123.59, 123.55, 123.52, 122.94, 122.92, 122.87, 122.85, 121.51, 121.22, 121.14, 121.03, 121.01, 120.92, 120.80, 120.76, 120.74, 112.39, 112.09, 112.02, 111.92, 111.90, 111.79, 111.74, 111.71. IR (cm⁻¹): 3046.0, 1597.2, 1455.9, 1448.7, 1431.4, 1215.9, 1183.6, 1165.2, 1148.4, 1103.0, 848.0, 735.2, 697.6, 687.0, 596.3, 478.7. HR-MS (EI+): (M+) 484.1483 (calc. 484.1463). MP: 202 °C.

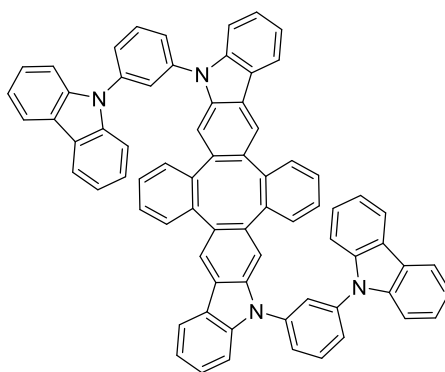
Isomeric mixture of tetraphenylene **20**



In a glovebox, biphenylene **21** (450 mg, 1.10 mmol, 1.00 eq) and triphenylphosphine (1.16 g, 4.42 mmol, 4.00 eq) were dissolved in 10 mL of dry Me-THF in a microwave vial. To the yellow solution was added Ni(COD)₂ (304 mg, 1.10 mmol, 1.00 eq) and the mixture turned dark red immediately. While stirring at room temperature for 30 min, the solution turned dark green. The vial was sealed, transferred into a microwave reactor and was gradually heated to 200°C over 30 min. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SNAP-340, SiO₂, gradient PE : DCM 4 : 1 to 2 : 1 and SNAP-50, basic aluminium oxide, gradient PE : DCM 85 : 15 to 2 : 1) and recrystallization from DCM/methanol to yield **20** as a colorless solid (252 mg, 309 μmol, 56.0 %).

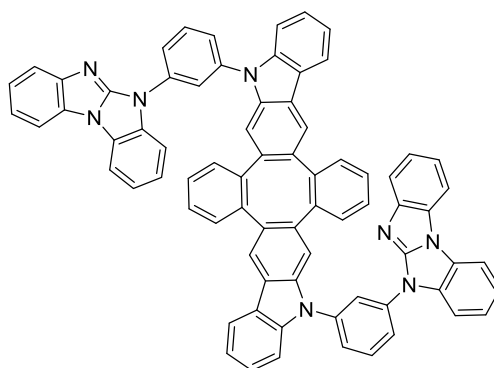
^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.20 - 7.08 (m). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 157.15, 157.12, 157.10, 155.28, 155.24, 155.22, 155.13, 142.89, 142.80, 142.63, 142.60, 142.59, 142.54, 142.28, 142.25, 142.17, 141.23, 141.18, 141.11, 141.07, 140.96, 140.92, 140.66, 140.46, 140.40, 135.05, 134.88, 134.73, 134.59, 134.51, 132.82, 132.77, 132.71, 129.82, 129.47, 129.40, 129.11, 129.02, 128.02, 127.46, 127.34, 127.30, 127.22, 127.20, 127.07, 126.85, 126.78, 126.67, 126.14, 125.85, 125.82, 125.74, 123.97, 123.93, 123.89, 123.35, 123.31, 123.27, 123.21, 123.19, 122.66, 122.55, 122.48, 122.44, 122.42, 121.17, 121.12, 121.05, 120.84, 120.75, 120.50, 120.47, 120.45, 120.38, 120.12, 120.10, 120.00, 113.04, 112.98, 112.93, 112.09, 111.94, 110.58, 110.15, 109.95, 109.84, 109.75. IR (cm^{-1}): 3049.8, 1624.2, 1601.1, 1479.6, 1461.7, 1450.2, 1432.8, 1308.4, 1231.3, 1194.6, 1148.8, 1019.6, 841.7, 764.6, 740.5, 663.3, 424.7. HR-MS (FAB+): (M+) 814.2649 (calc. 814.2620). MP: 255 °C.

Isomeric mixture of tetraphenylene **28**



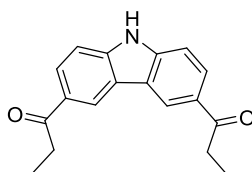
In a glovebox, biphenylene **24** (300 mg, 622 μmol , 1.00 eq) and triphenylphosphine (2.49 g, 2.49 mmol, 4.00 eq) were dissolved in 15 mL of dry THF in a microwave vial. To the yellow solution was added $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (170 mg, 622 μmol , 1.00 eq) and the mixture turned dark red immediately. While stirring at room temperature for 30 min, the solution turned dark brown-green. The vial was sealed, transferred into a microwave reactor and was heated to 200°C for 10 min. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SNAP-340, SiO_2 , gradient PE : DCM 4 : 1 to 1 : 1 and SNAP-50, basic aluminium oxide, gradient PE : DCM 85 : 15 to 3 : 2) to yield **28** as a colorless solid (180 mg, 187 μmol , 60.0 %).

^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.23 - 7.08 (m). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 142.83, 142.71, 142.64, 142.55, 142.44, 142.27, 142.20, 142.02, 141.27, 141.23, 141.19, 141.08, 141.04, 140.87, 140.72, 140.70, 140.63, 140.60, 140.46, 140.17, 140.14, 140.09, 139.96, 139.58, 139.54, 139.52, 139.49, 139.45, 139.43, 139.33, 135.43, 135.31, 135.09, 135.04, 134.87, 131.33, 131.30, 131.13, 129.91, 129.75, 129.68, 129.64, 129.42, 129.29, 129.18, 129.11, 127.48, 127.38, 127.29, 127.17, 126.30, 126.25, 126.14, 125.85, 125.82, 125.75, 125.64, 125.51, 125.46, 125.40, 125.28, 125.24, 123.79, 123.72, 123.67, 123.62, 123.56, 123.51, 123.04, 122.93, 122.88, 122.84, 121.55, 121.18, 120.95, 120.90, 120.84, 120.55, 120.48, 120.37, 110.46, 110.30, 110.03, 109.89, 109.75, 109.73, 109.63. IR (cm^{-1}): 3049.8, 1597.2, 1495.0, 1478.6, 1446.8, 1333.5, 1308.4, 1227.9, 1151.2, 1000.8, 742.9, 721.7, 702.4, 662.4, 648.9, 559.7, 442.1. HR-MS (FAB+): (M+) 964.3575 (calc. 964.3566). MP: 250-260 °C.

Isomeric mixture of tetraphenylene **29**

In a glovebox, biphenylene **25** (400 mg, 765 μmol , 1.00 eq) and triphenylphosphine (803 mg, 3.06 mmol, 4.00 eq) were dissolved in 10 mL of dry Me-THF in a microwave vial. To the yellow solution was added $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (210 mg, 765 μmol , 1.00 eq) and the mixture turned dark red immediately. The vial was sealed, transferred into a microwave reactor and was heated to 100°C for 60 min. The solution turned dark-green. Then, mixture was gradually heated to 200°C over 30 min. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : DCM 1 : 4 to DCM; neutral aluminium oxide, gradient PE : DCM 1 : 1 to 15 : 85) and reverse phase column chromatography ($\text{SiO}_2\text{-C18}$, 0.1 % HCOOH , H_2O : THF 1 : 1 later 3 : 7). The fractions containing product were diluted with DCM, washed with a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. Precipitation from DCM in methanol yielded an off-white solid (250 mg). The purity according to UPLC-MS was ~90%. No further purification of the compound was possible.

^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM- d) δ = 8.24 - 6.85 (m). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM- d) δ = 142.79, 142.60, 142.47, 142.43, 142.36, 141.98, 141.20, 141.11, 141.08, 140.92, 140.81, 140.68, 139.98, 139.92, 139.62, 139.42, 139.30, 139.28, 135.92, 135.37, 135.14, 134.93, 134.65, 134.60, 134.57, 131.79, 131.31, 129.82, 129.72, 129.44, 129.38, 129.21, 129.08, 127.45, 127.36, 127.30, 127.25, 126.34, 126.32, 125.98, 125.77, 125.67, 125.54, 125.41, 123.78, 123.64, 123.49, 123.28, 123.06, 122.88, 122.75, 122.55, 122.37, 121.55, 120.93, 120.86, 120.79, 120.73, 120.57, 120.55, 120.46, 119.04, 118.88, 111.23, 111.03, 110.94, 110.72, 110.57, 110.48, 110.29, 110.20, 110.00, 109.92, 109.91. IR (cm^{-1}): 3090.8, 1632.9, 1602.0, 1552.4, 1496.0, 1451.6, 1411.6, 1396.6, 1231.3, 1196.1, 1144.0, 733.7, 694.7, 422.8, 416.5. HR-MS (FAB+): (M+H+) 1045.3767 (calc. 1045.3761). MP: 280 °C.

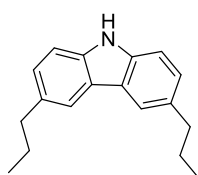
3,6-Dipropionyl-9H-carbazole ^[94]

To a suspension of carbazole (5.00g, 29.9 mmol, 1.00 eq) and AlCl_3 (9.17g, 68.8 mmol, 2.30 eq) in 100 mL of dry DCM was added propionyl chloride (5.74 mL, 65.79 mmol, 2.20 eq) at 0 °C under an argon atmosphere. After stirring for 3 hours at 0°C the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 12 hours. Then the mixture was poured onto crushed ice. The formed

precipitate was collected by filtration, dissolved in THF and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : THF 4 : 1 to 1 : 1), recrystallized from methanol/acetone, and dried under vacuum to afford 3,6-dipropanoyl-9H-carbazole (3.00 g, 10.7 mmol, 36%) as a colorless solid.

^1H NMR (300MHz, THF) δ = 10.95 (b. s., 1H), 8.90 (d, $J=1.4$ Hz, 2H), 8.11 (dd, $J=1.6, 8.5$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 3.13 (q, $J=7.3$ Hz, 4H), 1.22 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75MHz, THF) δ = 199.19, 144.73, 130.98, 127.49, 124.52, 122.55, 111.81, 32.22, 9.14. HR-MS (ESI+): (M+H+) 280.13327 (calc. 280.13321). IR (cm^{-1}): 3262.5, 3025.0, 2977.6, 2931.8, 2871.0, 1669.6, 1624.3, 1586.2, 1331.6, 1194.7, 894.3, 780.1, 645.1. MP: 257 °C.

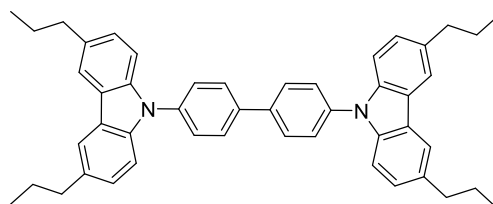
3,6-Dipropylcarbazole ^[94]



Under an argon atmosphere, LiAlH_4 (1.83 g, 48.3 mmol, 4.5 eq) and AlCl_3 (2.86 g, 21.5 mmol, 2.00 eq) were suspended in 60 mL of dry THF at 0°C. To the stirred mixture was added dropwise 3,6-dipropanoyl-9H-carbazole (3.00 g, 10.7 mmol, 1.00 eq) dissolved in 400 mL of dry THF. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 14 hours. Then the mixture was quenched with 200 mL of ethyl acetate and 100 mL of aqueous 0.1 M HCl solution. The organic phase was washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : THF 10 : 0 to 9 : 1) and recrystallized from methanol to afford 3,6-dipropylcarbazole (1.20g, 4.77 mmol, 45.0%) as a colorless solid.

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM- d) δ = 7.86 (s, 3H), 7.32 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.23 (dd, $J=1.4, 8.3$ Hz, 2H), 2.76 (t, $J=7.3$ Hz, 4H), 1.75 (sxt, $J=7.5$ Hz, 4H), 0.99 (t, $J=7.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM- d) δ = 138.47, 133.76, 126.63, 123.62, 119.78, 110.33, 38.33, 25.47, 14.02. IR (cm^{-1}): 3258.6, 3033.4, 3016.6, 2977.2, 2920.2, 2859.4, 1593.9, 1460.8, 1335.0, 1240.0, 890.5, 787.8, 632.1. HR-MS (ESI+): (M+H+) 252.17437 (calc. 252.17468). MP: 78°C.

4,4'-Bis(3,6-dipropylcarbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl **33** ^[94]

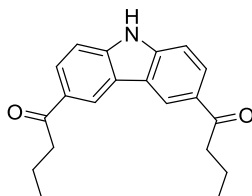


Under a nitrogen atmosphere, 3,6-dipropylcarbazole (400 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq), 4,4'-diiodo-1,1'-biphenyl (291 mg, 716 μmol , 0.45 eq), K_2CO_3 (1.10 g, 7.96 mmol, 5.00 eq) and copper (506 mg, 7.96 mmol, 5.00 eq) were dissolved in 10 mL of dry DMF and stirred for 72 hours at 160 °C. Then the

reaction mixture was diluted with diethyl ether and was filtered over a plug of Celite. The solvent was removed *in vacuo*. The crude product was recrystallized from ethanol, purified by column chromatography (SiO₂, gradient PE : DCM 10 : 0 to 9 : 1) to afford the product as a colorless solid (200 mg, 296 μmol, 41.3 %).

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.96 (s, 4H), 7.90 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.70 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.42 (d, *J*=8.7 Hz, 4H), 7.30 - 7.22 (m, 4H), 2.81 (t, *J*=7.5 Hz, 8H), 1.78 (sxt, *J*=7.4 Hz, 8H), 1.03 (t, *J*=7.4 Hz, 12H). ¹³C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 139.58, 139.03, 137.78, 134.48, 128.50, 127.29, 126.77, 123.66, 119.84, 109.60, 38.28, 25.53, 14.06. IR (cm⁻¹): 3024.5, 3016.3, 2969.8, 2931.8, 2863.3, 1597.3, 1453.1, 1338.8, 1187.0, 890.5, 795.5, 632.1. HR-MS (EI+): (M+) 652.3801 (calc. 652.38175). MP: 212.2 °C.

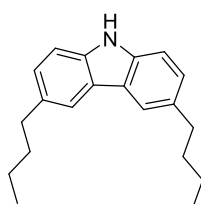
1,1'-(9H-Carbazole-3,6-diyl)bis(butan-1-one) ^[94]



To a suspension of carbazole (1.00 g, 5.98 mmol, 1.00 eq) and AlCl₃ (1.83 g, 13.8 mmol, 2.30 eq) in 20 mL of dry 1,2-(dichloro)ethane was added butyryl chloride (1.40 mL, 13.2 mmol, 2.20 eq) at 0°C under an argon atmosphere. After stirring for 3 hours at 0°C the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 12 hours. Then the mixture was poured onto crushed ice. The formed precipitate was collected by filtration, dissolved in THF and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, gradient PE : THF 4 : 1 to 1 : 1), and recrystallized from methanol/acetone to afford 3,6-dibutyrylcarbazole as a colorless solid (945 mg, 3.1 mmol, 52.0%).

¹H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.81 (s, 2H), 8.66 (b. s., 1H), 8.16 (dd, *J*=1.7, 8.5 Hz, 2H), 7.51 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 3.12 (t, *J*=7.4 Hz, 4H), 1.87 (sxt, *J*=7.4 Hz, 4H), 1.08 (t, *J*=7.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 199.83, 142.75, 130.20, 127.05, 123.34, 121.63, 110.78, 40.55, 18.21, 14.03. IR (cm⁻¹): 3262.5, 3026.5, 3019.6, 2978.7, 2924.4, 1654.6, 1590.0, 1460.8, 1342.7, 1183.1, 958.9, 898.2, 783.9, 632.1. HR-MS (ESI+): (M+H+) 308.16471 (calc. 308.16451). MP: 214 °C.

3,6-Dibutylcarbazole ^[94]



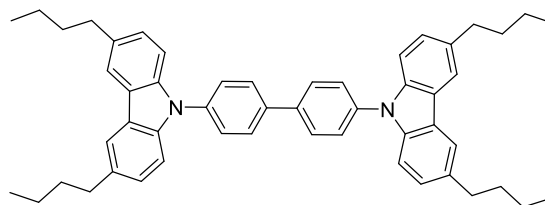
Under a nitrogen atmosphere, LiAlH₄ (467 mg, 12.3 mmol, 4.00 eq) and AlCl₃ (820 mg, 6.20 mmol, 2.00 eq) were dissolved in 15 mL of dry THF at 0°C. To the stirred suspension was added dropwise

3,6-dibutyl-carbazole (945 mg, 3.10 mmol, 1.00 eq) dissolved in 60 mL of dry THF. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 24 hours. Then the mixture was quenched with 100 mL of ethyl acetate and 50 mL of aqueous 0.1 M HCl solution. The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : THF 9 : 1) and dried under vacuum to 3,6-dibutyl-9H-carbazole as colorless solid (624 mg, 2.20 mmol, 71.0 %).

Analytical data was in accordance with literature ^[116]:

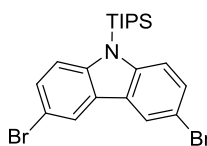
^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.87 (s, 2H), 7.82 (br. s., 1H), 7.31 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.24 (dd, $J=1.7, 8.3$ Hz, 2H), 2.80 (t, $J=7.9$ Hz, 4H), 1.72 (quin, $J=7.5$ Hz, 4H), 1.43 (sxt, $J=7.5$ Hz, 4H), 0.98 (t, $J=7.3$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 138.27, 133.80, 126.42, 123.45, 119.53, 110.18, 35.73, 34.48, 22.39, 14.02. HR-MS (ESI+): (M+H+) 280.20616 (calc. 280.20598). MP: 98.7 °C.

4,4'-Bis(3,6-dibutylcarbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl **34** ^[94]



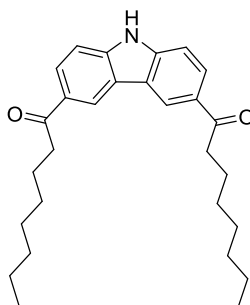
Under a nitrogen atmosphere, 3,6-dibutyl-9H-carbazole (624 mg, 2.20 mmol, 1.00 eq), 4,4'-diiodo-1,1'-biphenyl (363 mg, 893 μmol , 0.40 eq), K_2CO_3 (1.54 g, 11.2 mmol, 5.00 eq) and copper (710 mg, 11.2 mmol, 5.00 eq) were dissolved in 5 mL of dry DMF and stirred for 72 hours at 160 °C. Then the reaction mixture was diluted with diethyl ether and was filtered over a plug of Celite. The solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 9 : 1) and recrystallized from ethanol to afford the product as a colorless solid (366 mg, 516 μmol , 46.0 %).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.96 (s, 4H), 7.90 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.70 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.27 (dd, $J=1.7, 8.4$ Hz, 4H), 2.84 (t, $J=7.6$ Hz, 8H), 1.75 (quin, $J=7.6$ Hz, 8H), 1.45 (sxt, $J=7.3$ Hz, 8H), 0.99 (t, $J=7.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 139.55, 139.00, 137.78, 134.68, 128.49, 127.27, 126.73, 123.68, 119.76, 109.61, 35.86, 34.67, 22.57, 14.22. Elem. Anal.: C 88.11, H 8.05, N 4.15 (calc.: C 88.09, H 7.96, N 3.95). IR (cm^{-1}): 3025.6, 3030.8, 2920.2, 2855.6, 2361.4, 1460.8, 1296.2, 799.4, 578.5. HR-MS (EI+): (M+) 708.4429 (calc. 708.4435). MP: 186.4 °C.

3,6-Dibromo-9-(triisopropylsilyl)carbazole

According to literature ^[117]: To a solution of 3,6-dibromo-9H-carbazole (2.50 g, 7.69 mmol, 1.00 eq) in 150 mL of dry THF was added sodium hydride (240 mg, 10.0 mmol, 1.30 eq) under an argon atmosphere. After stirring for 3 hours at room temperature, triisopropyl chloride (2.08 g, 10.8 mmol, 1.40 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 16 hours. The reaction was quenched with water and extracted with diethyl ether. The combined organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 95 : 5) to afford the product as a colorless solid (3.18 g, 6.61 mmol, 85.9 %).

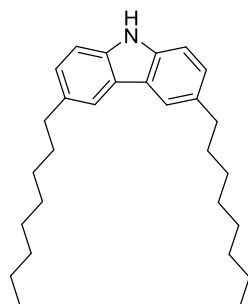
¹H NMR (600MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.12 (d, J =2.2 Hz, 2H), 7.56 (d, J =9.1 Hz, 2H), 7.46 (dd, J =2.1, 8.9 Hz, 2H), 1.99 - 1.90 (m, 3H), 1.19 (d, J =7.7 Hz, 18H). ¹³C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 144.24, 128.82, 127.49, 122.77, 115.80, 113.01, 18.62, 13.90.

1,1'-(Carbazole-3,6-diyl)bis(octan-1-one) ^[94]

To a suspension of carbazole (2.00 g, 11.9 mmol, 1.00 eq) and AlCl₃ (3.67 g, 27.5 mmol, 2.30 eq) in 40 mL of dry DCM was added octanoyl chloride (4.50 mL, 26.3 mmol, 2.20 eq) at 0°C under an argon atmosphere. After stirring for 3 hours at 0°C the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 12 hours. Then the mixture was poured onto crushed ice. The formed precipitate was collected by filtration, dissolved in THF and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, gradient PE : THF 4 : 1 to 1 : 1) and recrystallized from methanol/acetone to afford 3,6-dioctanoyl-9H-carbazole as a colorless solid (2.60 g, 6.20 mmol, 52.3 %).

¹H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.80 (d, J =1.7 Hz, 2H), 8.71 (br. s, 1H), 8.16 (dd, J =1.7, 8.4 Hz, 2H), 7.50 (d, J =8.4 Hz, 2H), 3.12 (t, J =7.3 Hz, 4H), 1.84 (quin, J =7.4 Hz, 4H), 1.50 - 1.28 (m, 16H), 0.91 (t, J =7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 200.22, 142.99, 130.36, 127.22, 123.53, 121.80, 110.95, 38.81, 31.91, 29.64, 29.36, 25.01, 22.80, 14.23. IR (cm⁻¹): 3274.1, 3024.5, 3015.2, 2966.0, 2931.8, 2916.3, 2859.4, 2354.2, 1658.5, 1620.4, 1570.7, 1453.1, 1335.0, 1240.0, 1194.7, 947.4, 886.6, 791.6, 635.9. HR-MS (ESI+): (M+H⁺) 420.29010 (calc. 420.28971). MP: 164.4 °C.

Synthesis of 3,6-dioctylcarbazole



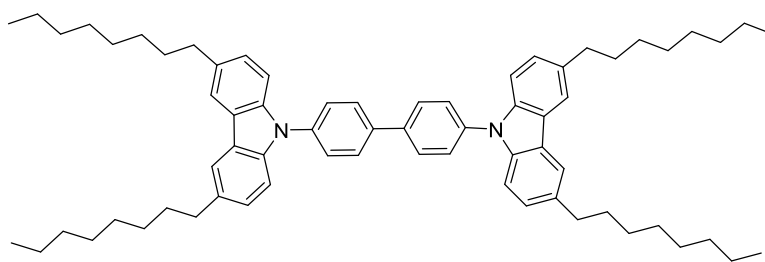
Procedure A:

3,6-Dibromo-9-(triisopropylsilyl)-carbazole (1.92 g, 3.99 mmol, 1.00 eq) was dissolved in 30 mL of dry diethyl ether and degassed with argon. A solution of octyl magnesium bromide (2.00 M, 7.98 mL, 15.9 mmol, 4.00 eq) in diethyl ether and Ni(dppp)Cl₂ (108 mg, 199 μmol, 0.05 eq) were added and the mixture was stirred for 18 hours at 40 °C under an argon atmosphere. The reaction was quenched with isopropyl alcohol and washed with an aqueous solution of ammonium chloride. The organic layer was separated, dried with MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The intermediate product was purified by column chromatography (SiO₂, PE). The obtained oil was dissolved in 5 mL of THF and a solution of tetrabutylammonium fluoride in THF (1.00 M, 5.19 mL, 5.19 mmol, 1.30 eq) was added. After stirring for 30 min the solvent was removed *in vacuo* and the product was purified by column chromatography (amine-functionalized SiO₂, PE : DCM 4 : 1) to yield the product as a colorless solid (450 mg, 1.15 mmol, 28.8 %).

Procedure B ^[94]:

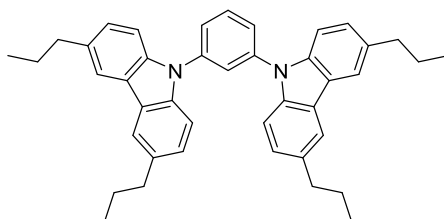
Under a nitrogen atmosphere, LiAlH₄ (1.18 g, 31.0 mmol, 4.00 eq) and AlCl₃ (1.70 g, 12.4 mmol, 4.00 eq) were dissolved in 100 mL of dry THF at 0°C. To the stirred suspension was added dropwise 3,6-dioctanoyl-9H-carbazole (2.60 g, 6.20 mmol, 1.00 eq) dissolved in 50 mL of dry THF. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 24 hours. Then the mixture was quenched with 100 mL of ethyl acetate and 50 mL of aqueous 0.1 M HCl solution. The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE) and recrystallized from methanol to afford 3,6-dioctylcarbazole as a colorless solid (1.70 g, 4.30 mmol, 69.0 %).

¹H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.77 (s, 2H), 7.73 (br. s, 1H), 7.22 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.13 (dd, *J*=1.7, 8.1 Hz, 2H), 2.69 (t, *J*=7.7 Hz, 4H), 1.63 (quin, *J*=7.5 Hz, 4H), 1.35 - 1.11 (m, 20H), 0.81 (t, *J*=6.6 Hz, 6H). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 138.43, 134.02, 126.57, 123.63, 119.69, 110.34, 36.23, 32.49, 32.08, 29.72, 29.55, 29.46, 22.84, 14.25. IR (cm⁻¹): 3425.9, 3277.9, 3032.4, 3008.3, 2913.0, 2855.6, 2350.3, 1449.2, 1255.4, 1190.8, 882.8, 799.4, 574.7. HR-MS (ESI+): (M+H⁺) 392.33137 (calc. 392.33118). MP: 55.1 °C.

4,4'-Bis(3,6-dioctylcarbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl 35 ^[94]

Under a nitrogen atmosphere, 3,6-dioctyl-carbazole (500 mg, 1.28 mmol, 1.00 eq), 4,4'-diiodo-1,1'-biphenyl (207 mg, 510 μmol , 0.40 eq), K_2CO_3 (882 mg, 6.38 mmol, 5.00 eq) and copper (405 mg, 6.38 mmol, 5.00 eq) were suspended in 5 mL of dry DMF and stirred for 72 hours at 160 °C. Then the reaction mixture was diluted with diethyl ether and was filtered over a plug of Celite. The solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 9:1) and recrystallized from methanol/toluene to afford the product as a colorless solid (86.8 mg, 92.1 μmol , 18.0%).

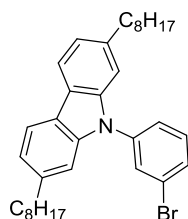
^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.95 (d, J =1.1 Hz, 4H), 7.90 (d, J =8.6 Hz, 4H), 7.70 (d, J =8.4 Hz, 4H), 7.42 (d, J =8.4 Hz, 4H), 7.27 (s, 12H), 2.82 (t, J =7.7 Hz, 8H), 1.75 (quin, J =7.2 Hz, 8H), 1.44 - 1.27 (m, 40H), 0.90 (t, J =6.8 Hz, 12H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 139.64, 139.08, 137.88, 134.78, 128.52, 127.33, 126.73, 123.76, 119.76, 109.63, 36.21, 32.50, 32.09, 29.74, 29.57, 29.48, 22.84, 14.26. IR (cm^{-1}): 3012.6, 2931.8, 2844.5, 2346.5, 1491.2, 1460.8, 1327.8, 1225.1, 997.0, 810.4, 643.1, 510.1. HR-MS (ESI+): (M+) 932.69420 (calc. 932.69420). MP: 38.8 °C.

1,3-Bis(3,6-dipropylcarbazol-9-yl)benzene 36 ^[94]

3,6-dipropyl-carbazole (350 mg, 1.39 mmol, 1.00 eq), 1,3-diiodobenzene, (442 mg, 6.96 mmol, 5.00 eq) copper and potassium carbonate (962 mg, 6.96 mmol, 5.00 eq) were dissolved in 10 mL of DMF and stirred for 14 hours at 165 °C. Then the reaction mixture was diluted with diethyl ether and was filtered through a plug of Celite. The solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (eluent: PE), recrystallized from ethanol to afford the product as a colorless solid (200 mg, 347 μmol , 55.3%).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM- d) δ = 7.93 (d, $J=0.8$ Hz, 4H), 7.84 - 7.77 (m, 2H), 7.69 - 7.62 (m, 2H), 7.45 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.25 (dd, $J=1.6, 8.5$ Hz, 4H), 2.79 (t, $J=7.6$ Hz, 8H), 1.76 (sxt, $J=7.4$ Hz, 8H), 1.01 (t, $J=7.3$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CHLOROFORM- d) δ = 139.71, 139.25, 134.64, 130.90, 126.73, 125.01, 124.62, 123.61, 119.83, 109.44, 38.12, 25.41, 13.92. IR (cm^{-1}): 3021.8, 2916.8, 2851.7, 2361.4, 1601.1, 1487.3, 1449.2, 1228.9, 810.4. HR-MS (ESI+): (M^+) 577.35823 (calc. 577.35773). MP: 133.2 °C.

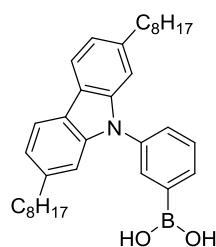
9-(3-Bromophenyl)-2,7-dioctylcarbazole



According to literature ^[110]: 2,7-Dioctyl-carbazole^{lxi} (500 mg, 1.28 mmol, 1.00 eq), which had been recrystallized from toluene before, and 1-bromo-3-iodobenzene (361 mg, 1.28 mmol, 1.00 eq) were dissolved in 3.5 mL dry DMF under argon atmosphere. Copper (243 mg, 3.83 mmol, 3.00 eq) and potassium carbonate (529.3 g, 3.83 mmol, 3.00 eq) were added and the reaction mixture was stirred for 15 hours at 130 °C under argon atmosphere. The completion was confirmed by TLC (SiO_2 , PE). The mixture was diluted with diethyl ether and washed with water. The aqueous phase was extracted with diethyl ether and the combined organic layers were dried with MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-50, SiO_2 , PE) to yield the product as a colorless oil (538 mg). UPLC-MS analysis revealed, that the product also contained 2.3 % of 9-(3-iodophenyl)-2,7-dioctyl-carbazole.

^1H NMR (500MHz, CHLOROFORM- d) δ = 7.98 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.76 - 7.72 (m, 1H), 7.62 (td, $J=1.8, 7.3$ Hz, 1H), 7.56 - 7.47 (m, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.12 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.73 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 1.66 (quin, $J=8.7$ Hz, 4H), 1.38 - 1.21 (m, 21H), 0.88 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (75MHz, CHLOROFORM- d) δ = 141.25, 141.19, 139.58, 131.24, 130.49, 130.46, 126.07, 123.33, 121.69, 121.23, 119.88, 109.11, 36.82, 32.23, 32.03, 29.64, 29.57, 29.44, 22.82, 14.25. HR-MS (ESI+): ($M+H^+$) 546.27867 (calc. 546.27299).

(3-(3,6-Dioctyl-carbazol-9-yl)phenyl)boronic acid



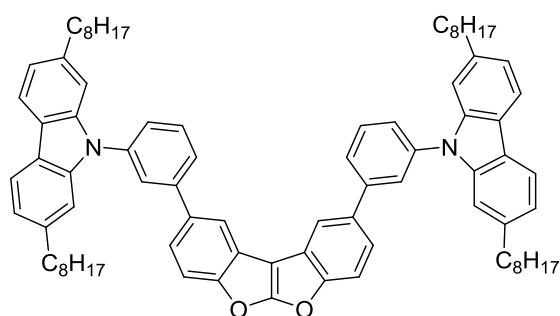
Under an argon atmosphere a solution of 9-(3-bromophenyl)-2,7-dioctylcarbazole (520 mg, 951 μmol , 1.00 eq) in 60 mL of dry THF was cooled to -78°C and a 1.7 M solution of *tert*-BuLi in

^{lxi} Obtained from M.Sc. Jan Freudenberg

pentane was added dropwise (1.45 mL, 2.47 mmol, 2.60 eq). The reaction mixture was stirred for 0.75 h, then trimethyl borate (1.45 mL, 2.47 mmol, 2.60 eq) was added dropwise and the suspension was allowed to warm to room temperature over 2 h. The reaction was quenched with aqueous ammonium chloride solution, extracted with diethyl ether, dried with MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product contained approx. 73 % product according to UPLC-MS analysis. It was used without further purification.

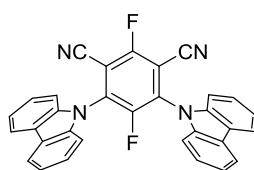
MS (APCI+): (M+H+) 512.4 (calc. 512.4).

2,9-bis(3-(2,7-dioctyl-carbazol-9-yl)phenyl)benzofuro[2,3-b]benzofuran 37



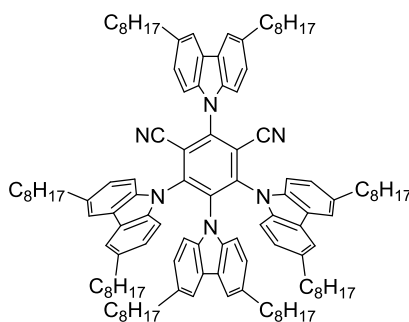
To a solution of dibenzofurofurane **4** (89.4 mg, 244 μmol , 1.00 eq) and (3-(3,6-Dioctyl-carbazol-9-yl)phenyl)boronic acid (75% pure, 400 mg, 586 μmol , 2.40 eq) in 2 mL of THF was added an 35 wt% aqueous solution of tetraethylammonium hydroxide (403 μL , 977 μmol , 4.00 eq) and the mixture was degassed with argon. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (28.2 mg, 24.4 μmol , 0.10 eq) was added and the mixture was heated to 80 °C for 48 hours under an argon atmosphere. The reaction solution was diluted with DCM, washed with water, dried with MgSO_4 und concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (SNAP-50, SiO_2 , gradient PE to PE : DCM 7 : 3) to yield a colorless solid (80.0 mg, 70.2 μmol , 28.7 %).

^1H NMR (600MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.06 (d, $J=1.7$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.89 (t, $J=1.0$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.72 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.61 (dd, $J=1.9, 8.5$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.24 (s, 4H), 7.10 (t, $J=1.0$ Hz, 4H), 2.71 (t, $J=7.7$ Hz, 8H), 1.64 (quin, $J=7.6$ Hz, 8H), 1.33 - 1.19 (m, 40H), 0.84 (t, $J=7.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (151MHz, CHLOROFORM-d) δ = 167.18, 155.54, 143.10, 141.49, 141.06, 138.74, 137.09, 130.46, 126.36, 126.25, 126.08, 124.22, 122.32, 121.61, 120.94, 119.85, 118.42, 112.89, 109.28, 97.38, 36.81, 32.21, 32.00, 29.63, 29.58, 29.41, 22.77, 14.22. IR (cm^{-1}): 3064.8, 3049.8, 2916.8, 2844.4, 1601.1, 1582.3, 1454.0, 1427.5, 1232.2, 1159.9, 1107.4, 790.1, 726.5, 699.5, 417.0. HR-MS (FAB+): (M+) 1138.7273 (calc. 1138.7315). MP: 60 °C.

4,6-Bis(carbazol-9-yl)-2,4-difluoro-1,3-dicyanobenzene

According to literature ^[118]: Under an argon atmosphere, carbazole (334 mg, 2.00 μmol , 2.00 eq), which had been recrystallized from toluene before, was dissolved in 8 mL of dry THF and sodium hydride (72.0 mg, 3.00 μmol , 3.00 eq) was added. The obtained solution was added dropwise to a mixture of 2,4,5,6-tetrafluoro-1,3-dicyanobenzene (200 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq) in 8 mL of dry THF at -78 °C. After 30 min the solution was diluted with water and extracted with DCM (3 x 10 mL). The combined organic layers were dried with MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 2 : 1 later 3 : 2) to yield the product as a yellow solid (170 mg, 343 μmol , 34.4 %).

^1H NMR (301MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.40 - 8.05 (m, 4H), 7.80 - 7.25 (m, 12H).

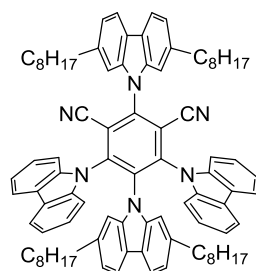
(4r,6r)-2,4,5,6-Tetrakis(3,6-dioctyl-carbazol-9-yl)isophthalonitrile 30

Under an argon atmosphere, 3,6-dioctyl-carbazole (430 mg, 1.10 mmol, 5.00 eq) was dissolved in 4 mL of dry THF and sodium hydride (36.9 mg, 1.54 mmol, 7.00 eq) was added. After 30 min 2,4,5,6-tetrafluoro-1,3-dicyanobenzene (43.9 mg, 219 μmol , 1.00 eq) was added, the mixture was transferred into a microwave vial and heated to 120 °C for 12 hours. The solution was diluted with water and extracted with DCM. The combined organic layers were dried with MgSO_4 and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 9 : 1) and reverse phase column chromatography (SiO_2 -C18, 0.1 % HCOOH , acetonitrile : isopropyl alcohol 1 : 1). The fractions containing product were diluted with DCM, washed with a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo* to yield the product as a very viscous yellow oil (50.0 mg, 29.6 μmol , 13.5 %).

^1H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.98 (d, J =0.7 Hz, 2H), 7.57 (d, J =9.4 Hz, 2H), 7.49 (dd, J =1.5, 8.3 Hz, 2H), 7.43 (d, J =0.9 Hz, 4H), 7.05 (d, J =8.4 Hz, 4H), 7.02 (d, J =0.9 Hz, 2H), 6.83 (dd, J =1.4, 8.3 Hz, 4H), 6.57 (d, J =8.4 Hz, 2H), 6.35 (dd, J =1.5, 8.4 Hz, 2H), 2.87 (t, J =7.7 Hz, 4H), 2.59 (t, J =7.5 Hz, 8H), 2.45 (t, J =7.4 Hz, 4H), 1.80 (quin, J =7.5 Hz, 4H), 1.63 - 1.24 (m, 92H), 0.94 - 0.88 (m, 24H). ^{13}C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 145.56, 144.60, 138.91, 137.77, 137.20, 136.91, 136.35, 135.99, 135.17, 134.36, 131.66, 127.45, 126.26, 125.23, 124.94, 124.27, 120.73, 119.69, 118.88, 115.57,

112.24, 109.97, 109.39, 109.34, 36.26, 35.95, 35.88, 32.35, 32.24, 32.21, 32.14, 32.11, 29.89, 29.77, 29.74, 29.62, 29.51, 29.48, 29.30, 29.20, 22.90, 22.86, 14.28, 14.26. IR (cm⁻¹): 2921.6, 2851.7, 1540.3, 1490.2, 1474.3, 1456.4, 1326.3, 1304.6, 1227.4, 876.0, 799.8, 760.7, 731.3, 721.7, 570.3, 16 427.6, 421.8, 417.5, 400.6. HR-MS (ESI+): (M+Na+) 1708.25711 (calc. 1708.25967).

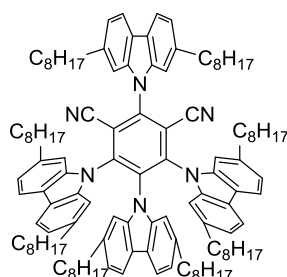
(4r,6r)-4,6-Di(9H-carbazol-9-yl)-2,5-bis(2,7-dioctyl-carbazol-9-yl)isophthalonitrile 31



Under an argon atmosphere, 2,7-dioctylcarbazole^{lxii} (100 mg, 255 μ mol, 3.00 eq) was dissolved in 1 mL of dry THF and sodium hydride (8.17 mg, 340 μ mol, 4.00 eq) was added. After 30 min 4,6-bis-(carbazol-9-yl)-2,4-difluoro-1,3-dicyanobenzene (42.1 mg, 85.1 μ mol, 1.00 eq) was added and the mixture was heated to 80 °C for 18 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 85 : 15) to yield the product as a yellow solid (43.0 mg, 34.7 μ mol, 40.8 %).

¹H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.04 (d, J =7.9 Hz, 2H), 7.77 (d, J =6.8 Hz, 4H), 7.59 (s, 2H), 7.34 - 7.28 (m, 6H), 7.20 (d, J =7.9 Hz, 2H), 7.15 - 7.04 (m, 8H), 6.69 - 6.62 (m, 4H), 3.03 (t, J =7.9 Hz, 4H), 2.05 (t, J =7.0 Hz, 4H), 1.96 (quin, J =7.5 Hz, 4H), 1.61 - 1.21 (m, 44H), 0.91 (s, 12H). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 145.08, 144.49, 141.75, 140.69, 140.09, 138.46, 137.60, 133.97, 125.78, 124.75, 123.46, 123.29, 122.08, 122.05, 121.65, 120.80, 120.65, 119.11, 115.64, 112.11, 110.18, 109.74, 109.19, 37.27, 35.88, 32.28, 32.13, 32.10, 31.83, 29.91, 29.84, 29.69, 29.58, 29.54, 22.86, 22.83, 14.27, 14.26. IR (cm⁻¹): 2921.6, 2852.2, 1455.0, 1334.5, 1309.4, 1226.5, 1157.0, 744.3, 721.2, 420.4. HR-MS (ESI+): (M+Na+) 1259.76355 (calc. 1259.75887). MP: 175 °C.

(4r,6r)-2,4,5,6-Tetrakis(2,7-dioctyl-carbazol-9-yl)isophthalonitrile 32



Under an argon atmosphere, 2,7-dioctyl-carbazole^{lxiii} (100 mg, 255 μ mol, 5.00 eq) was dissolved in 4 mL of dry THF and sodium hydride (8.58 mg, 357 μ mol, 7.00 eq) was added. After 30 min 2,4,5,6-tetrafluoro-1,3-dicyanobenzene (10.2 mg, 51.1 μ mol, 1.00 eq) was added and the mixture was

^{lxii} Obtained from M.Sc. Jan Freudenberg

heated to 80 °C for 18 hours. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 9 : 1) to yield the product as a yellow solid (70.0 mg, 41.5 μmol, 81.3 %).

¹H NMR (400MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.07 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.59 (d, *J*=7.9 Hz, 4H), 7.52 (s, 2H), 7.31 (dd, *J*=1.0, 8.0 Hz, 2H), 7.23 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.01 (br. s., 4H), 6.93 (d, *J*=7.9 Hz, 4H), 6.66 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 3.06 (t, *J*=7.9 Hz, 4H), 2.52 - 2.29 (m, 8H), 1.96 (t, *J*=8.1 Hz, 4H), 1.88 (quin, *J*=7.5 Hz, 4H), 1.58 - 1.21 (m, 92H), 0.94 (t, *J*=6.8 Hz, 6H), 0.89 (t, *J*=6.8 Hz, 18H). ¹³C NMR (101MHz, CHLOROFORM-d) δ = 144.59, 144.47, 141.73, 141.09, 140.74, 140.68, 138.55, 137.40, 133.29, 123.23, 122.76, 122.72, 122.44, 122.03, 121.47, 120.83, 119.84, 119.06, 115.76, 112.16, 110.16, 109.41, 109.29, 37.53, 36.72, 36.13, 32.42, 32.20, 32.09, 31.93, 30.20, 30.02, 29.92, 29.86, 29.80, 29.68, 29.54, 22.92, 22.83, 14.30, 14.23. IR (cm⁻¹): 2921.6, 2851.2, 1608.3, 1454.0, 1417.4, 1338.3, 1228.4, 1159.0, 807.0, 723.1, 642.1, 456.0, 437.7. HR-MS (ESI+): (M+Na⁺) 1708.25799 (calc. 1708.25967). MP: 177 °C.

7. Literaturverzeichnis

- [1] *World Energy Outlook*, International Energy Agency, Paris, France, **2012**.
- [2] Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, *Commercial Buildings Energy Consumption Survey*, **2003**.
- [3] S. Reineke, B. Lüsse, K. Leo, *Phys. Unserer Zeit* **2009**, *40*, 170–171.
- [4] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L1084.
- [5] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1953**, 64–68.
- [6] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- [7] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [8] J. H. Burroughes, Bradley, D. D. C., A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [9] S. R. Forrest, M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, *Nature* **1998**, *395*, 151–154.
- [10] J. W. Huh, Y. M. Kim, Y. W. Park, J. H. Choi, J. W. Lee, J. W. Lee, J. W. Yang, S. H. Ju, K. K. Paek, B. K. Ju, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 044502.
- [11] J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, de Mello, A. J., de Mello, J. C., Bradley, D. D. C., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 290–296.
- [12] M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1633–1636.
- [13] H. T. Nicolai, M. Kuik, Wetzelaer, G. A. H., B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J. L. Brédas, Blom, P. W. M., *Nature materials* **2012**, *11*, 882–887.
- [14] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [15] H. Yersin (Ed.) *Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [16] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüsse, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234–238.
- [17] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- [18] C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, S. Cinà, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 213502.
- [19] Dominique Wagner, Ralph Wagner, *Licht* **2009**, *61*, 808–812.
- [20] a) P. Strohriegel, J. V. Grazulevicius, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1439–1452; b) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75;
- [21] D. B. Papkovsky, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1995**, *29*, 213–218.
- [22] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431–1432.
- [23] C.-H. Yang, C.-C. Tai, I.-W. Sun, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 947.
- [24] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.
- [25] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
- [26] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [27] H. Yersin, R. Czerwieńiec, A. Hupfer, B. P. Rand, C. Adachi, V. van Elsbergen in *SPIE Proceedings* (Ed.: SPIE Photonics Europe), SPIE, **2012**.
- [28] R. Czerwieńiec, J. Yu, H. Yersin, *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 8293–8301.
- [29] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 2100–2116.
- [30] C. Adachi, R. Kwong, S. R. Forrest, *Organic Electronics* **2001**, *2*, 37–43.

- [31] P. Schrögel, N. Langer, C. Schildknecht, G. Wagenblast, C. Lennartz, P. Strohrriegl, *Organic Electronics* **2011**, *12*, 2047–2055.
- [32] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
- [33] S.-y. Takizawa, V. A. Montes, P. Anzenbacher, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2452–2458.
- [34] J. He, H. Liu, Y. Dai, X. Ou, J. Wang, S. Tao, X. Zhang, P. Wang, D. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6761–6767.
- [35] M.-F. Wu, S.-J. Yeh, C.-T. Chen, H. Murayama, T. Tsuboi, W.-S. Li, I. Chao, S.-W. Liu, J.-K. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1887–1895.
- [36] H.-H. Chou, H.-H. Shih, C.-H. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 798.
- [37] P.-I. Shih, C.-L. Chiang, A. K. Dixit, C.-K. Chen, M.-C. Yuan, R.-Y. Lee, C.-T. Chen, E. W.-G. Diau, C.-F. Shu, *Organic letters* **2006**, *8*, 2799–2802.
- [38] P. A. Vecchi, A. B. Padmaperuma, H. Qiao, L. S. Sapochak, P. E. Burrows, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4211–4214.
- [39] a) C. Han, G. Xie, J. Li, Z. Zhang, H. Xu, Z. Deng, Y. Zhao, P. Yan, S. Liu, *Chemistry* **2011**, *17*, 8947–8956; b) C. W. Lee, J. Y. Lee, *Adv. Mater. Weinheim* **2013**, *25*, 596–600;
- [40] F. May, M. Al-Helwi, B. Baumeier, W. Kowalsky, E. Fuchs, C. Lennartz, D. Andrienko, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13818–13822.
- [41] R. Riemschneider, I. Ahrlé, W. Cohnen, E. Heilmann, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 900–909.
- [42] E. C. M. Coxworth, *Can. J. Chem.* **1967**, 1777–1784.
- [43] M. Nanbu, K. Momonoi, S. Oguro, Y. Kawase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3421–3422.
- [44] A. Clerici, O. Porta, A. Arnone, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1240–1248.
- [45] E. L. Tolmachev, A. B. Kudryavtsev, A. Y. Zheltov, B. I. Stepanov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1989**, *25*, 1764–1773.
- [46] A. Abdolmaleki, S. K. Varnamkhasti, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 1935–1944.
- [47] H. Huang, T. Stewart, M. Gutmann, T. Ohhara, N. Niimura, Y.-X. Li, J.-F. Wen, R. Bau, Wong, Henry N C, *The Journal of organic chemistry* **2009**, *74*, 359–369.
- [48] C.-K. Hau, H. He, A. W. Lee, D. T. Chik, Z. Cai, H. N. Wong, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9860–9874.
- [49] H.-Y. Peng, C.-K. Lam, Mak, Thomas C W, Z. Cai, W.-T. Ma, Y.-X. Li, Wong, Henry N C, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9603–9611.
- [50] Y. M. Man, Mak, Thomas C. W., Wong, Henry N. C., *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3214–3221.
- [51] J.-F. Wen, W. Hong, K. Yuan, Mak, Thomas C W, Wong, Henry N C, *The Journal of organic chemistry* **2003**, *68*, 8918–8931.
- [52] a) M. Iyoda, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 984–998; b) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, R. Shoemaker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 488–491;
- [53] Humayun Kabir, S. M., M. Hasegawa, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Iyoda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 159–165.
- [54] A. Rajca, H. Wang, P. Bolshov, S. Rajca, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3725–3735.
- [55] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607–1610.
- [56] X.-P. Yang, D.-M. Du, Q. Li, Mak, Thomas C. W., Wong, Henry N. C., *Chem. Commun.* **1999**, 1607–1608.
- [57] B. C. Berris, Y.-H. Lai, Vollhardt, K. Peter C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 953.
- [58] L. Friedman, D. F. Lindow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2324–2328.
- [59] H. Schwager, S. Spyroudis, K. C. Vollhardt, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *382*, 191–200.
- [60] M. Suda, T. Kai, M. Matsumoto, WO 2012/050001, **2011**.

- [61] Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 6642–6646.
- [62] A. J. Mäkinen, I. G. Hill, R. Shashidhar, N. Nikolov, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 557.
- [63] G. A. Olah, G. Salem, J. S. Staral, T.-L. Ho, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 173–175.
- [64] E. B. Merkushev, N. D. Yudina, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1981**, *17*, 2598–2601.
- [65] I. Larrosa, C. Somoza, A. Banquy, S. M. Goldup, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 146–149.
- [66] A. Krasovskiy, B. F. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *45*, 159–162.
- [67] R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.
- [68] P. Schrögel, A. Tomkevičienė, P. Strohriegl, S. T. Hoffmann, A. Köhler, C. Lennartz, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2266.
- [69] K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, Bastiaansen, Jolanda J A M, Kiggen, Nicole M M, Langeveld, Bea M W, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035–6042.
- [70] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [71] P. Schrögel.
- [72] S. Höfle, M. Bruns, S. Strässle, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colsmann, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2013**, *25*, 4113–4116.
- [73] M. J. Cho, J.-I. Jin, D. H. Choi, Y. M. Kim, Y. W. Park, B.-K. Ju, *Dyes and Pigments* **2009**, *83*, 218–224.
- [74] H. Bässler, *phys. stat. sol. (b)* **1993**, *175*, 15–56.
- [75] L. Ackermann, A. Althammer, P. Mayer, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3493–3503.
- [76] Borst, Mark L G, R. E. Bulo, D. J. Gibney, Y. Alem, de Kanter, Frans J J, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16985–16999.
- [77] E. Bosch, C. L. Barnes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3097–3100.
- [78] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *1980*, 627–630.
- [79] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729–1731.
- [80] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y. H. Lai, H. Mestdagh, Vollhardt, K. Peter C., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670–5687.
- [81] Y.-L. Chen, J.-Q. Sun, X. Wei, W.-Y. Wong, Lee, Albert W M, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7190–7197.
- [82] R. L. Hillard, Vollhardt, K. Peter C., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4058–4069.
- [83] G. Bruno, F. Babudri, A. Operamolla, G. V. Bianco, M. Losurdo, M. M. Giangregorio, O. Hassan Omar, F. Mavelli, G. M. Farinola, P. Capezzuto et al., *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 8430–8440.
- [84] J. E. Anthony, *Chemical reviews* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [85] Cadogan, J. I. G., *Synthesis* **1969**, *1969*, 11–17.
- [86] C.-G. Dong, T.-P. Liu, Q.-S. Hu, *Synlett* **2009**, *2009*, 1081–1086.
- [87] A. Martínez, M. Fernández, J. C. Estévez, R. J. Estévez, L. Castedo, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1353–1362.
- [88] A. Wolleb, T. Schäfer, H. Wolleb, U. Heinemeyer, N. Langer, C. Lennartz, G. Wagenblast, S. Watanabe, F. L. Bedito, H. Hottinger et al., WO2014044722, **2013**.
- [89] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Kruger, Y. H. Tsay, *Organometallics* **1985**, *4*, 224–231.
- [90] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
- [91] D. R. Lide (Ed.) *CRC handbook of chemistry and physics. 2008-2009 : a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **op.** **2008**.

- [92] Dipl. Chem Fabian Paulus, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **ongoing**.
- [93] H. Sirringhaus, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 1319–1335.
- [94] B.Sc. Desiree Adamczak, *Bachelorarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2014**.
- [95] R. Ishimatsu, S. Matsunami, K. Shizu, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, *The journal of physical chemistry. A* **2013**, *117*, 5607–5612.
- [96] S. Nagl, C. Baleizão, S. M. Borisov, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 2317–2319.
- [97] H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, C. Adachi, *Scientific reports* **2013**, *3*, 2127.
- [98] I. G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 3236.
- [99] I. G. Hill, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4515.
- [100] B. Dandrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Organic Electronics* **2005**, *6*, 11–20.
- [101] K. S. Yook, J. Y. Lee, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 4218–4233.
- [102] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [103] P. C. DeRose, E. A. Early, G. W. Kramer, *The Review of scientific instruments* **2007**, *78*, 033107.
- [104] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nature protocols* **2013**, *8*, 1535–1550.
- [105] a) J. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100;
- [106] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [107] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [108] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [109] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165–169.
- [110] S.-J. Su, H. Sasabe, T. Takeda, J. Kido, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1691–1693.
- [111] H. Goromaru, W. Shimizu, I. Imada, T. Abe, T. Okamoto, JP2010087488, **2009**.
- [112] Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Adv. Mater. Weinheim* **2014**, *26*, 4050–4055.
- [113] T. Roth, H. Wadepohl, D. S. Wright, L. H. Gade, *Chemistry* **2013**, *19*, 13823–13837.
- [114] H.-Y. Chen, C.-T. Chen, C.-T. Chen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3613–3623.
- [115] R. Kaul, S. Deechongkit, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11900–11907.
- [116] D. E. Gross, V. Mikkilineni, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Supramolecular Chemistry* **2010**, *22*, 135–141.
- [117] M.Sc. Jan Freudenberg, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **ongoing**.
- [118] M.Sc. Andreas Kretzschmar, *Masterarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2013**.

8. Anhang

8.1 Photophysikalische Messdaten

Dibenzofurofurane

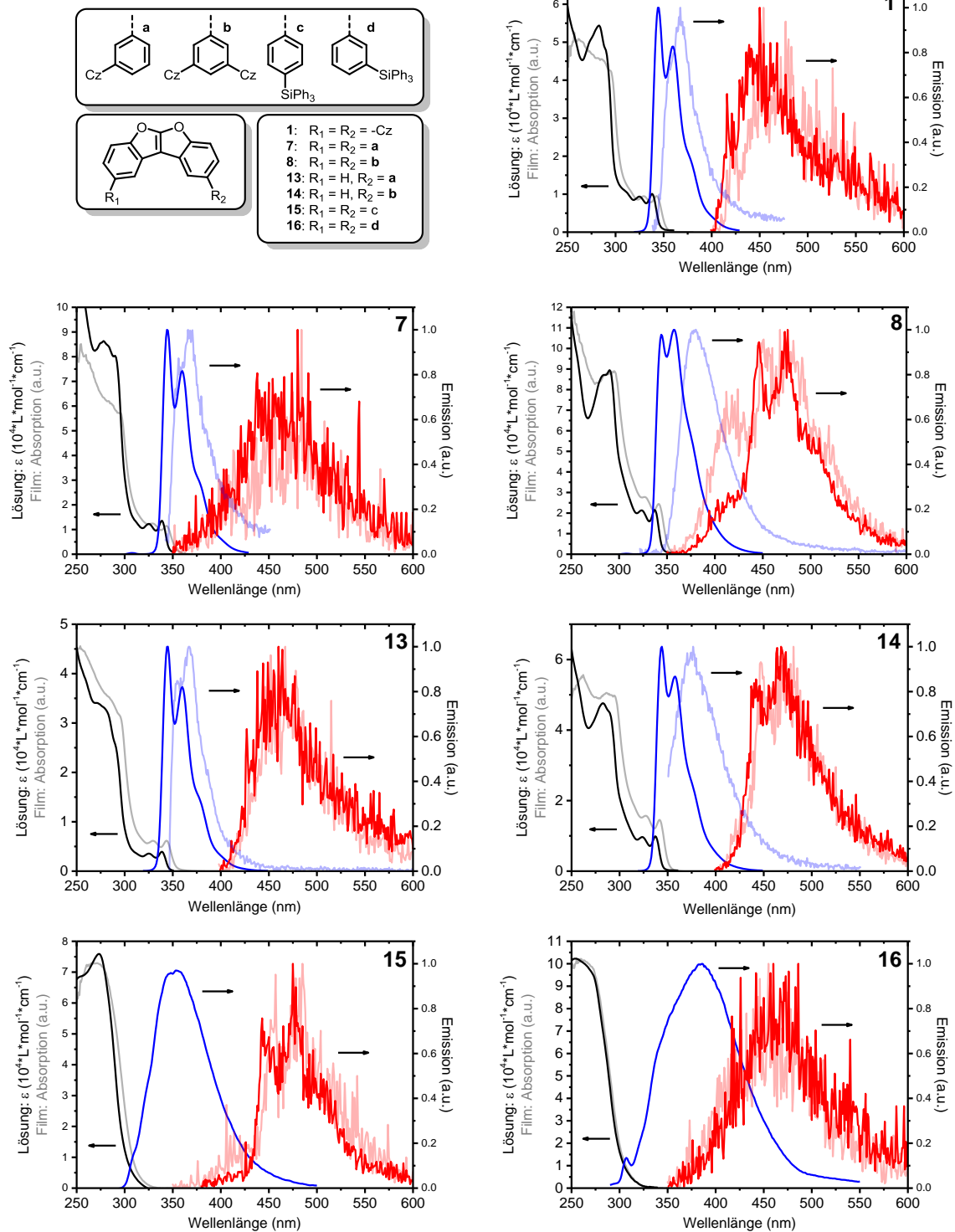


Abbildung 62 Absorption (schwarz) und Emission (blau) bei RT in Lösung (*n*-Hexan, 10^{-6} M) und Phosphoreszenz (rot) bei 5 K in fester Lösung (2 wt% in PMMA), im Vergleich zu den entsprechenden Spektren im 100% Film (schwache Linien).

Tetraphenylene

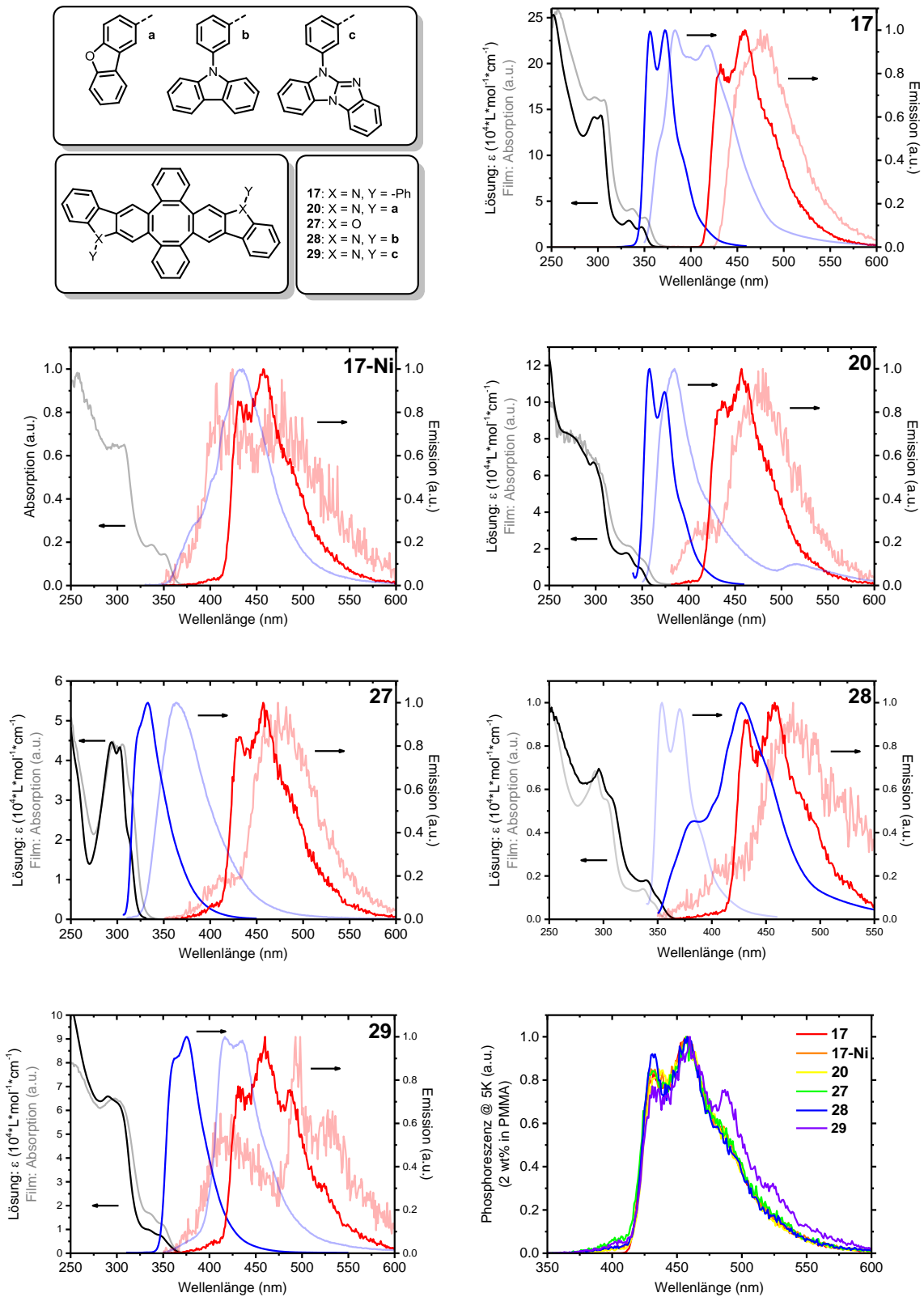
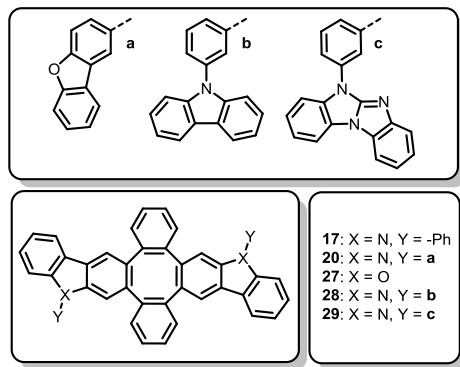


Abbildung 63 Absorption (schwarz) und Emission (blau) bei RT in Lösung (*n*-Hexan, 10^{-6} M) und Phosphoreszenz (rot) bei 5 K in fester Lösung (2 wt% in PMMA), im Vergleich zu den entsprechenden Spektren im 100% Film (schwache Linien).
Unten rechts: Phosphoreszenz aller Tetraphenylene bei 5K im Vergleich (2 wt% in PMMA).

8.2 Cyclovoltammetrie

Dibenzofurofurane

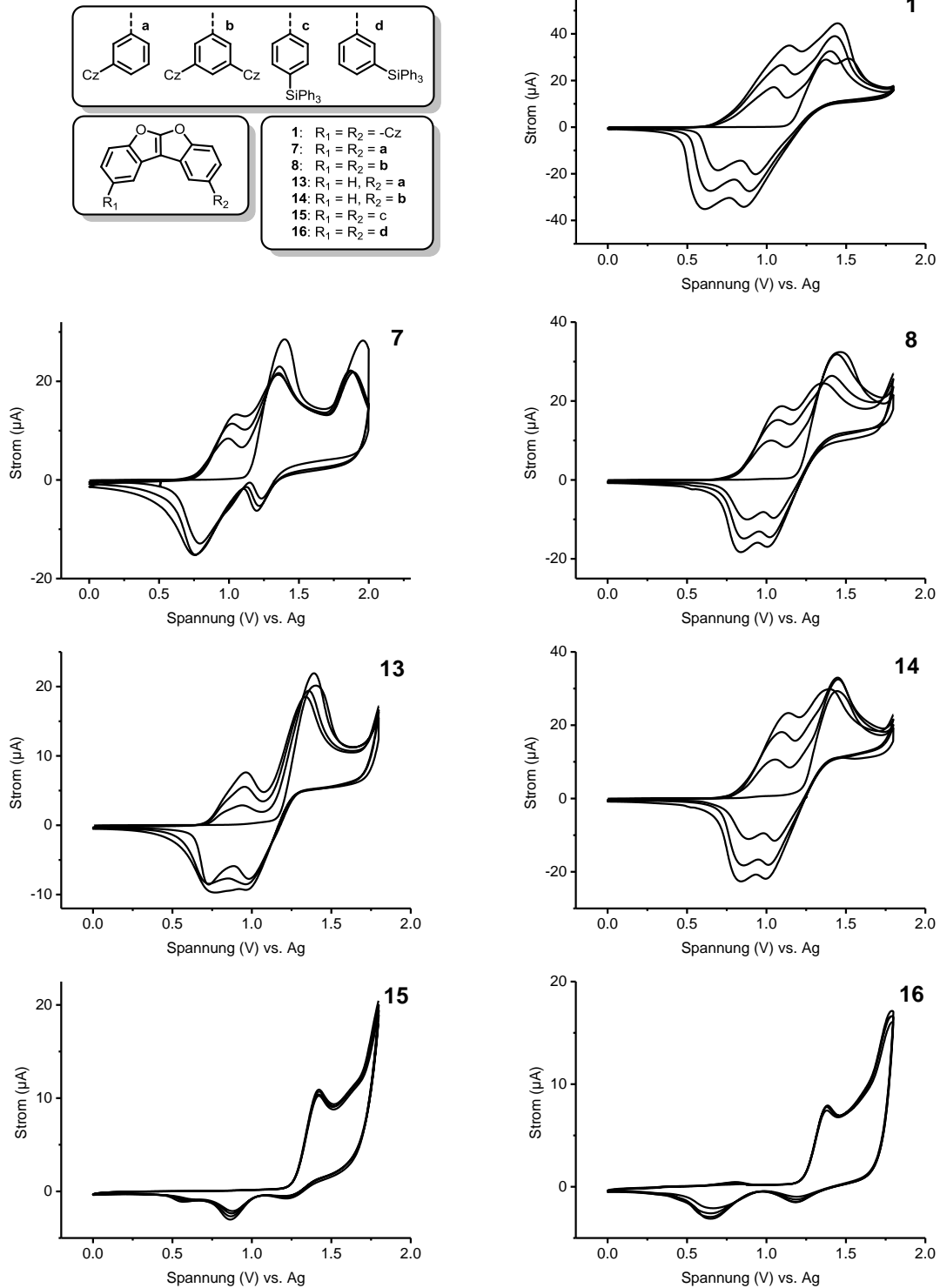


Abbildung 64 Cyclovoltagramme in DCM (ca. 2 mM); je 4 Zyklen; Scangeschwindigkeit 0.2 V/s, Elektrolyt (n-Bu)₄NClO₄.

Tetraphenylene

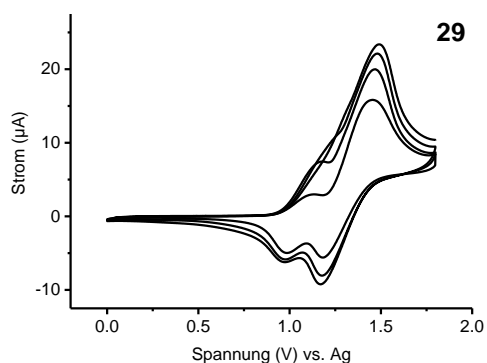
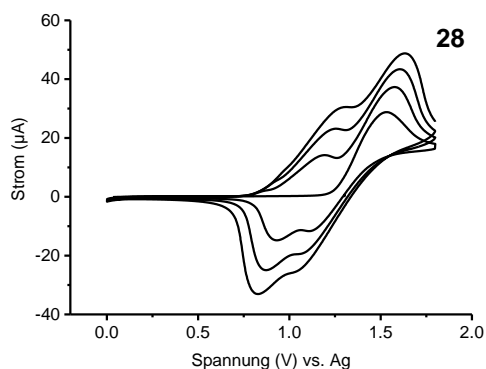
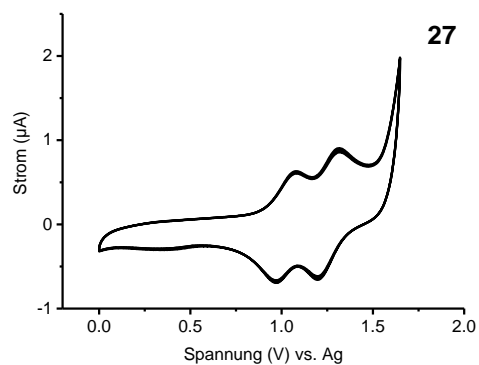
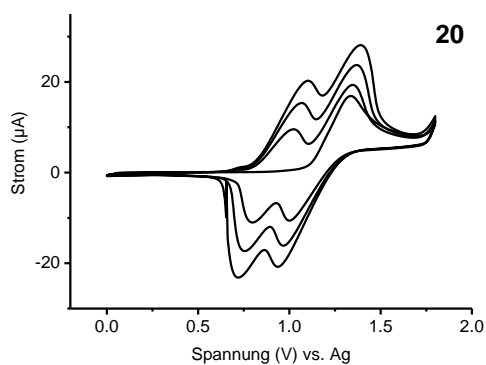
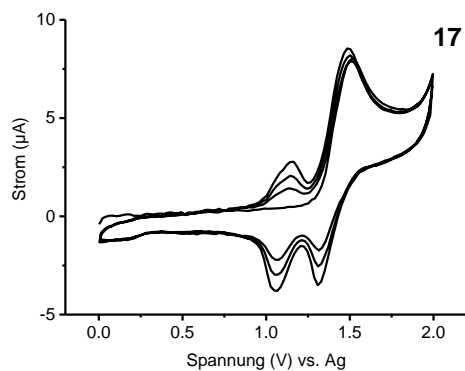
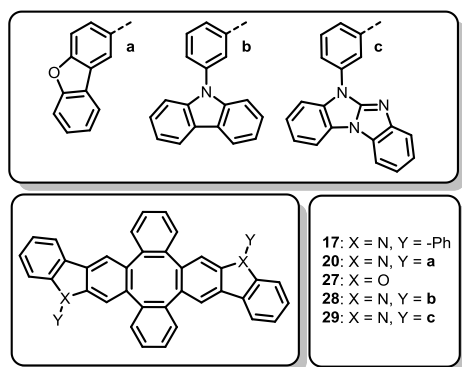
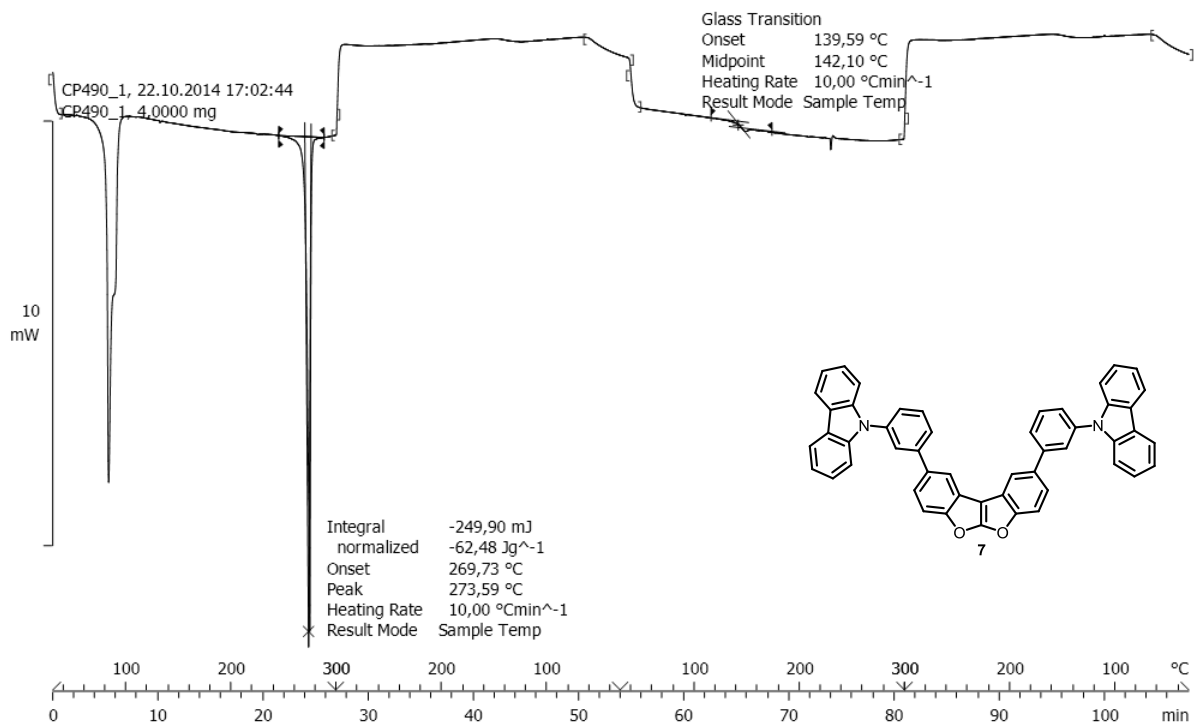
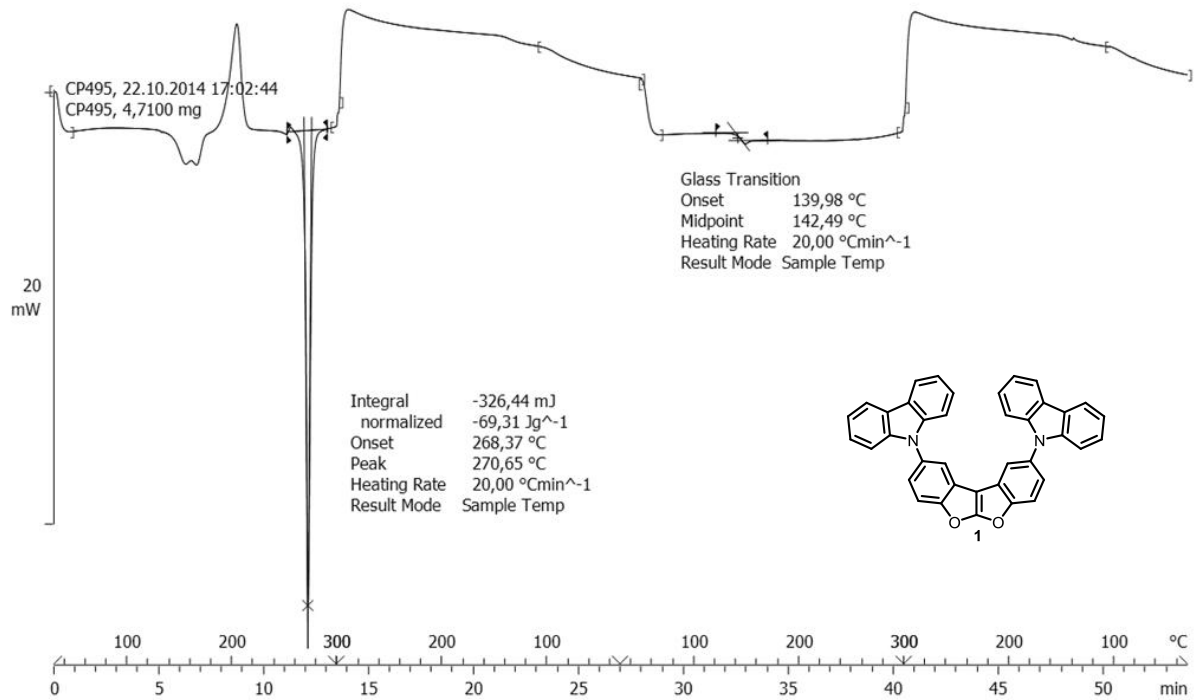
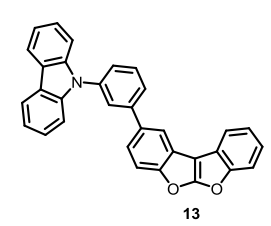
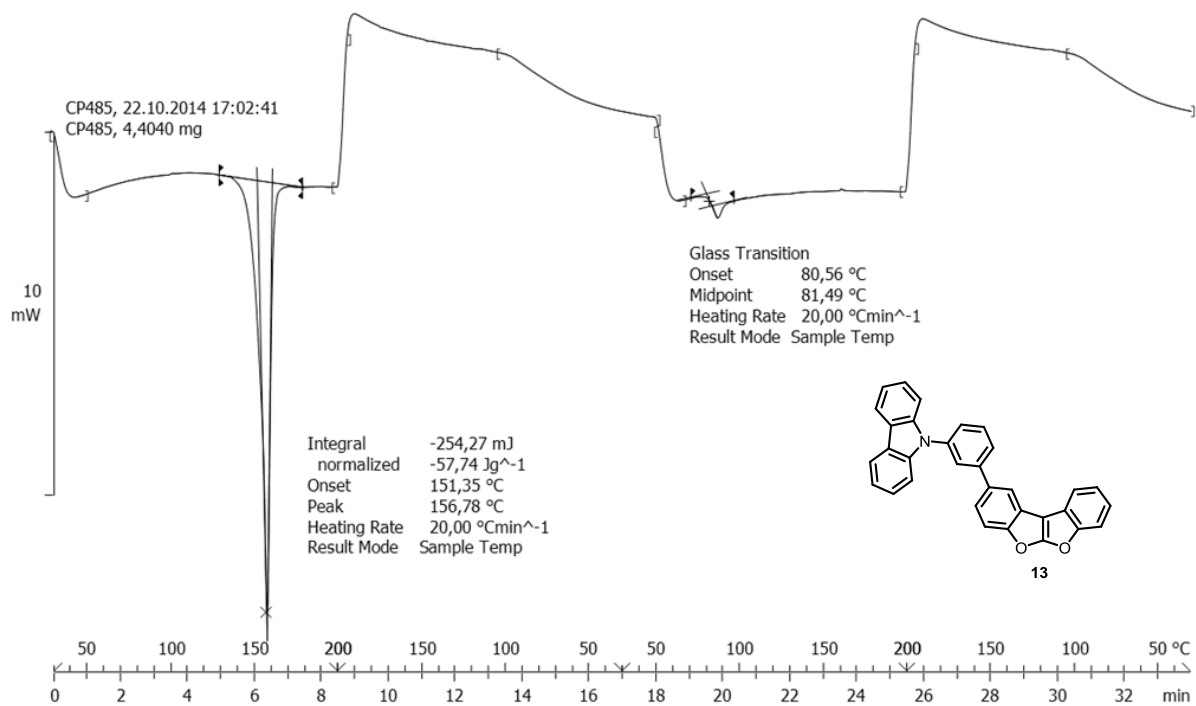
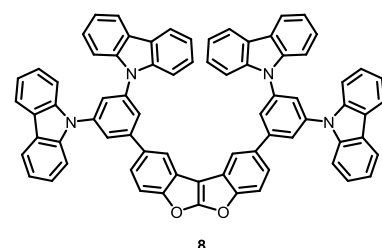
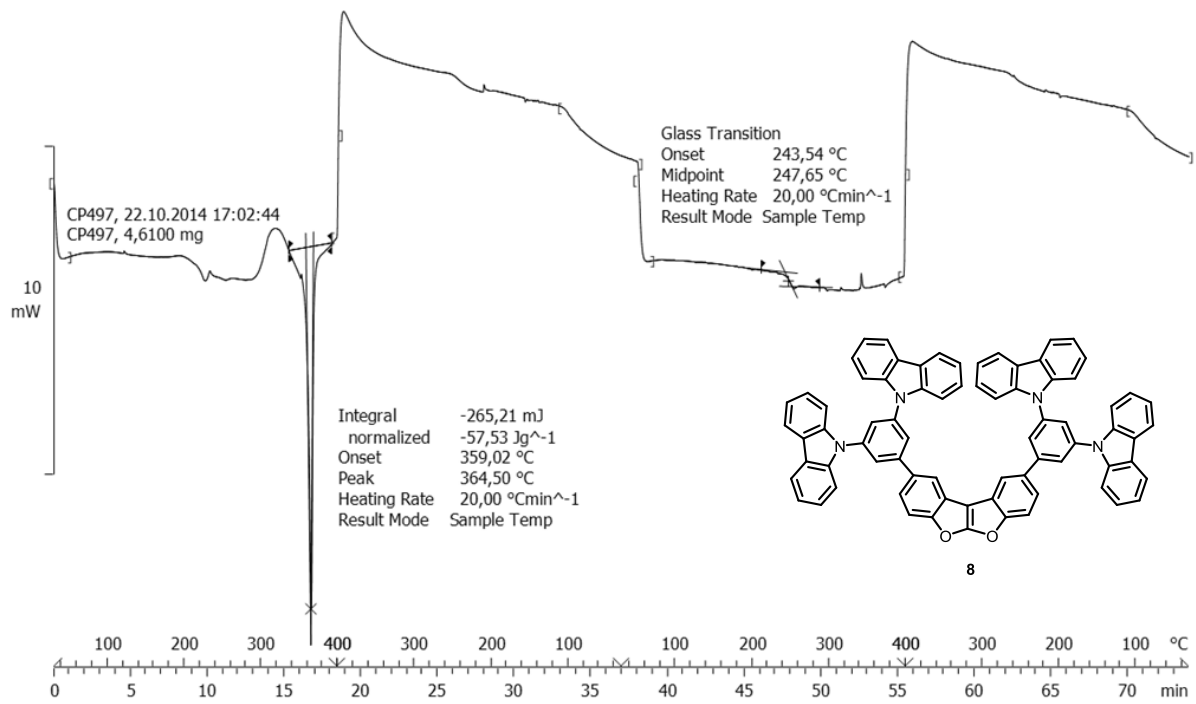


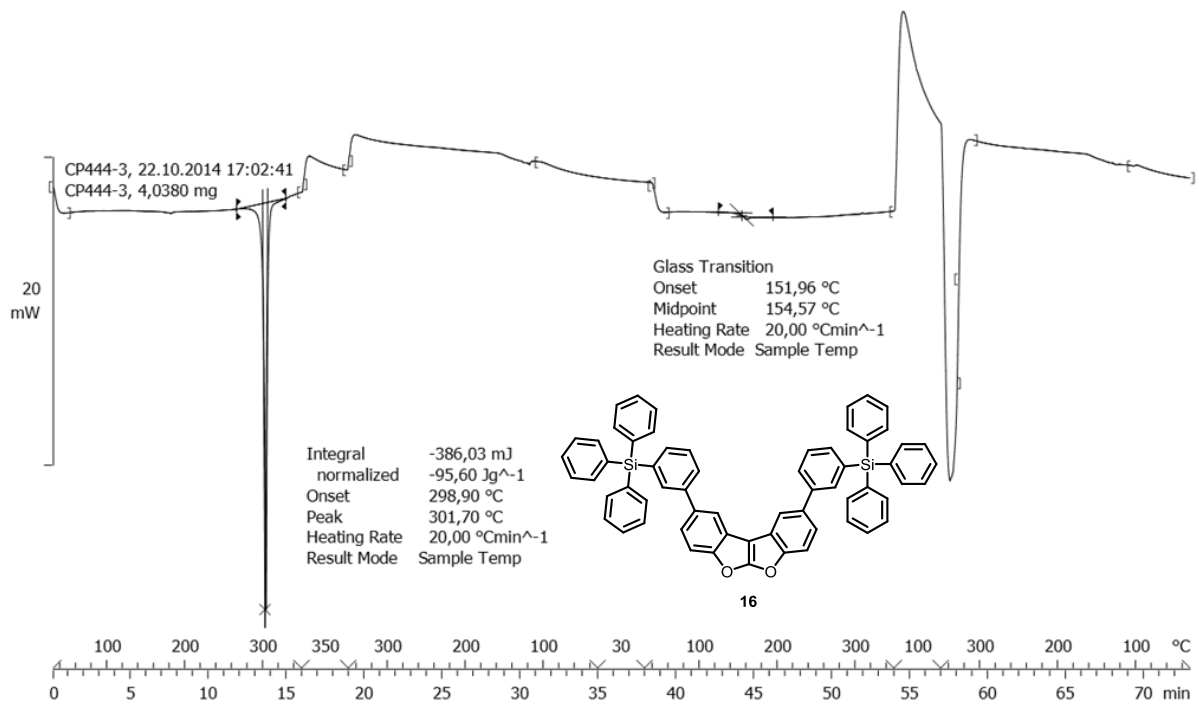
Abbildung 65 Cyclovoltogramme in DCM (ca. 2 mM); je 4 Zyklen; Scangeschwindigkeit 0.2 V/s, Elektrolyt $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$.

8.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Dibenzofurofurane







Tetraphenylene

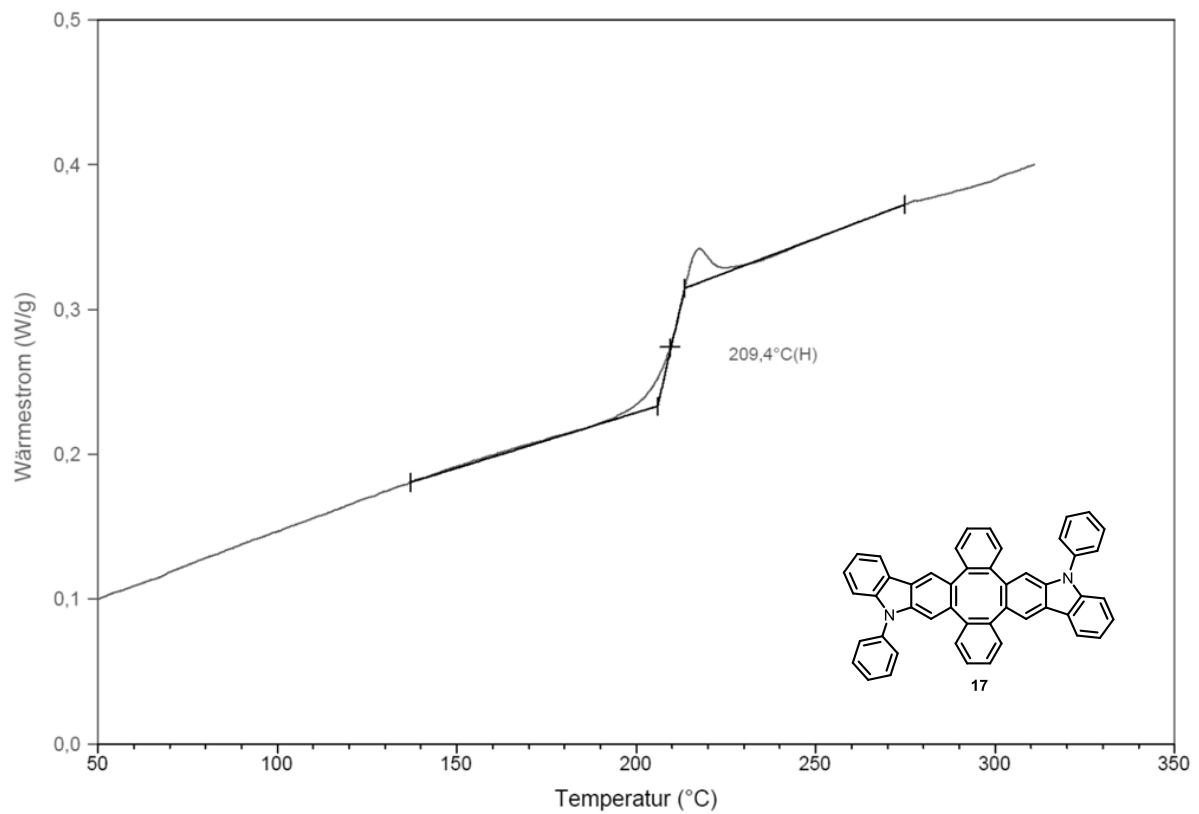
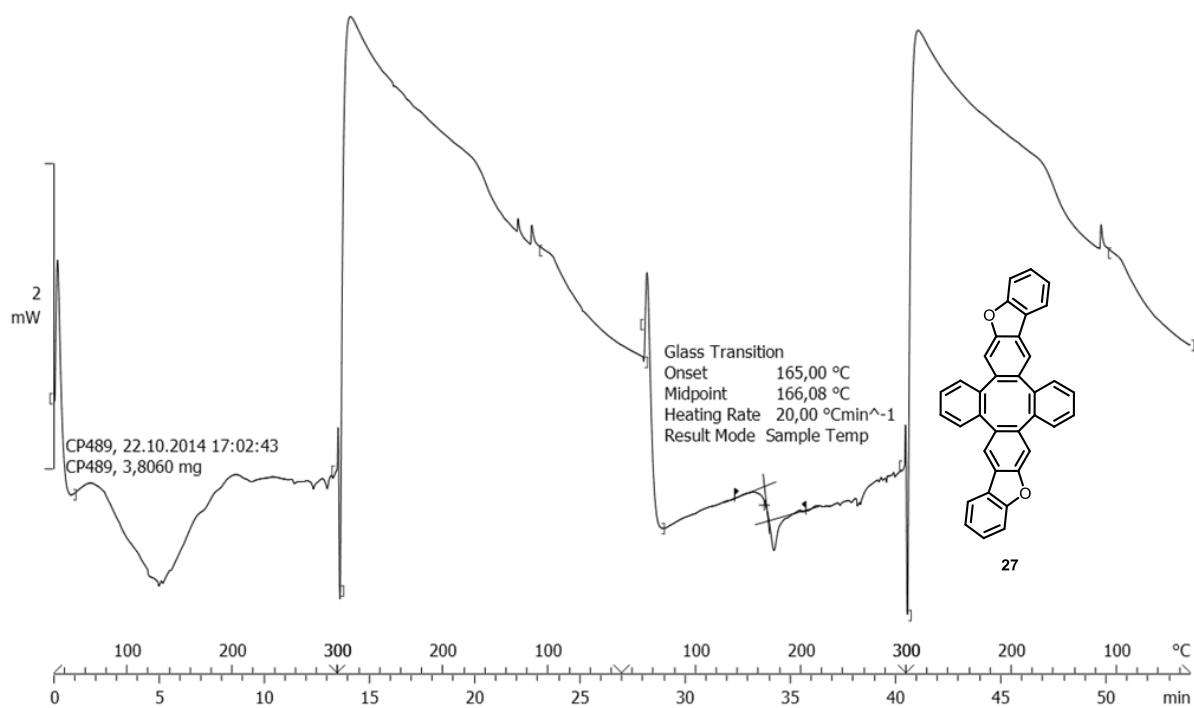
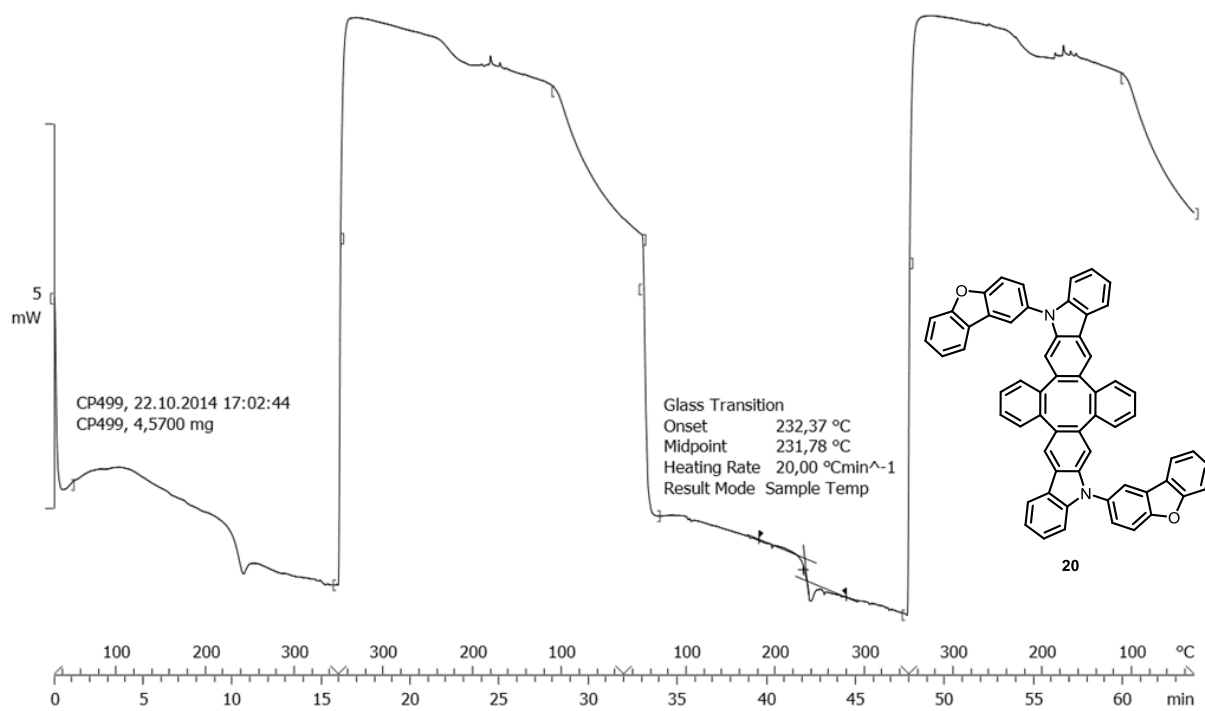
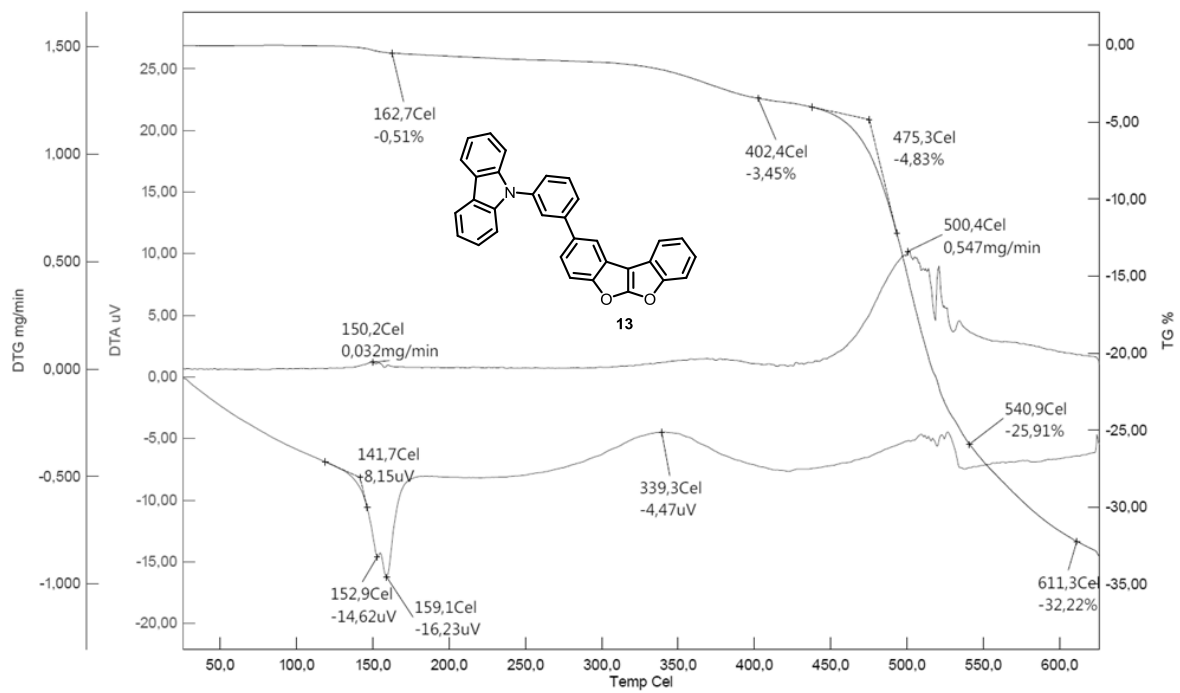
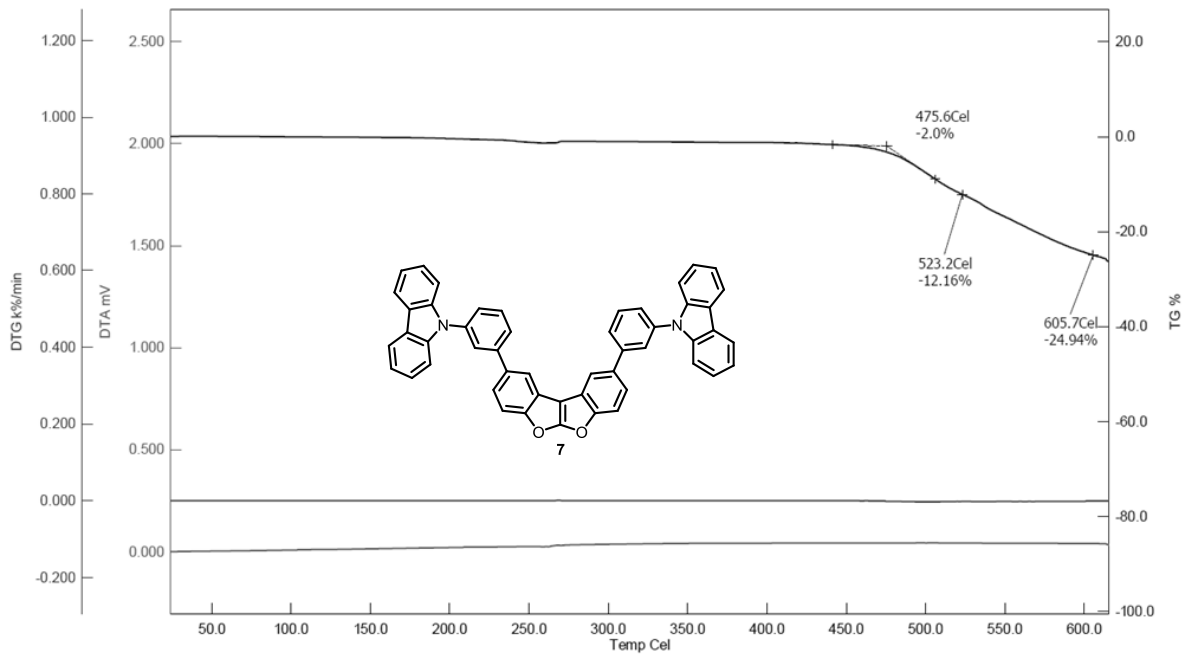


Abbildung 66 DSC-Thermogramm aufgenommen durch die BASF SE.

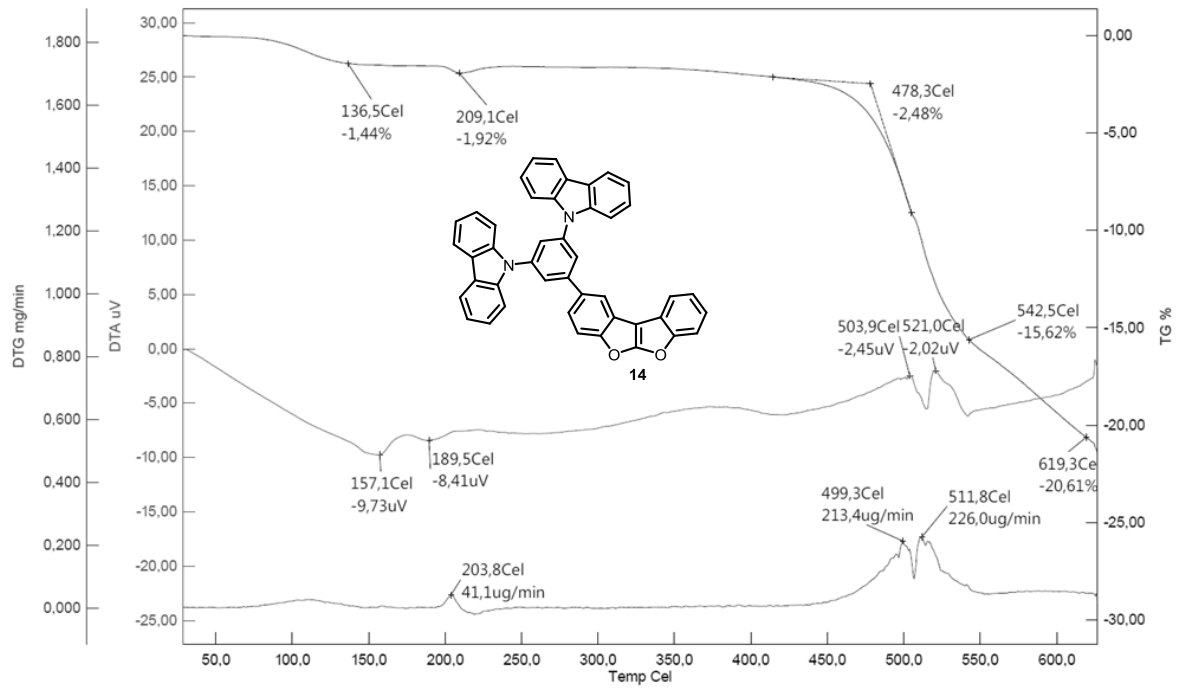


8.4 Thermogravimetrische Analyse^{lxiii}

In blau ist der Verlauf der Probenmasse mit der Temperatur gezeigt.

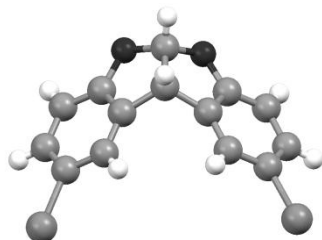


^{lxiii} Durchgeführt von der BASF SE.

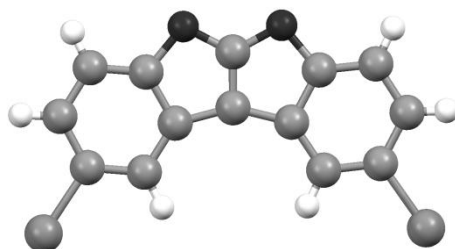


8.5 Kristallstrukturdaten

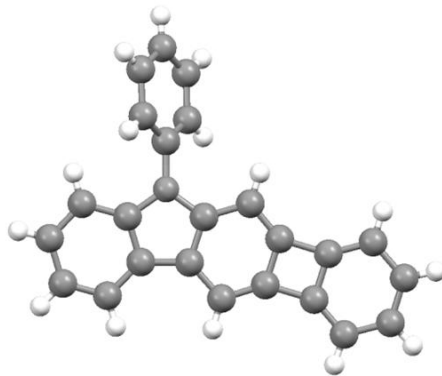
2,9-Dibrom-5a,10b-dihydrobenzofuro[2,3-b]benzofuran 3



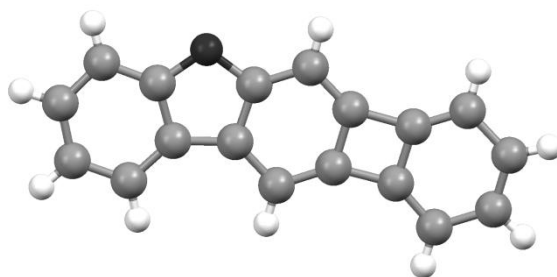
Strukturkennzeichen	cp2	
Summenformel	C ₂₆ H ₂₀	
Molmasse	332.42	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.8001(2) Å	α = 90 °
	b = 9.3478(2) Å	β = 107.416(1) °
	c = 10.7310(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	937.99(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.177 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.066 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.34 x 0.24 x 0.14 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.99 bis 31.06 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	14018	
Unabhängige Reflexe	3169 (R(int) = 0.0293)	
Beobachtete Reflexe	2766 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3169 / 1 / 235	
Goodness-of-fit on F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.152	
Flack-Parameter	10(10)	
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.23 eÅ ⁻³	

2,9-Dibrombenzofuro[2,3-*b*]benzofuran 4

Strukturkennzeichen	cp6	
Summenformel	C ₁₄ H ₆ Br ₂ O ₂	
Molmasse	366.01	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.6654(15) Å	α = 90 °
	b = 4.0120(4) Å	β = 109.739(3) °
	c = 20.0934(19) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1188.7(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.045 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	6.808 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.250 x 0.030 x 0.030 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.381 bis 25.072 °	
Indexgrenzen	-18 ≤ h ≤ 18, -4 ≤ k ≤ 4, -21 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	7031	
Unabhängige Reflexe	2109 (R(int) = 0.0517)	
Beobachtete Reflexe	1535 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.86 and 0.74	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2109 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.041, wR2 = 0.078	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.59 und -0.44 eÅ ⁻³	

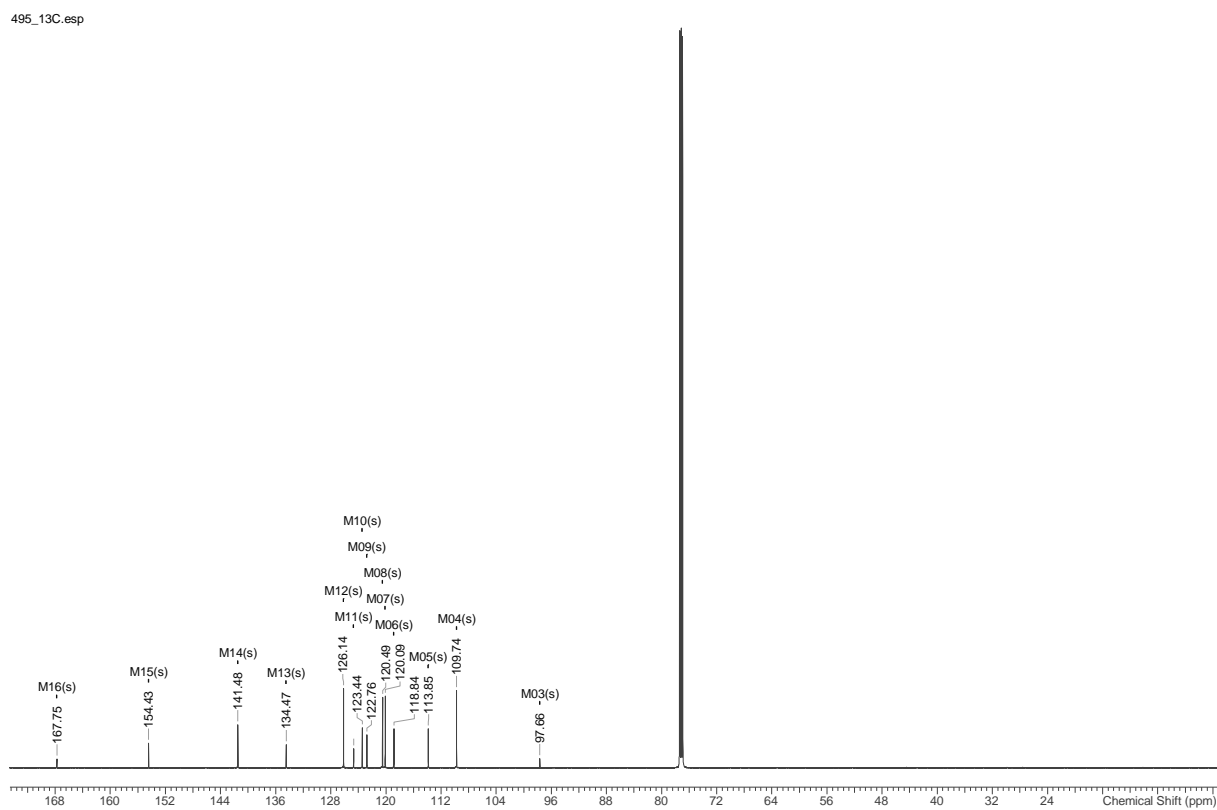
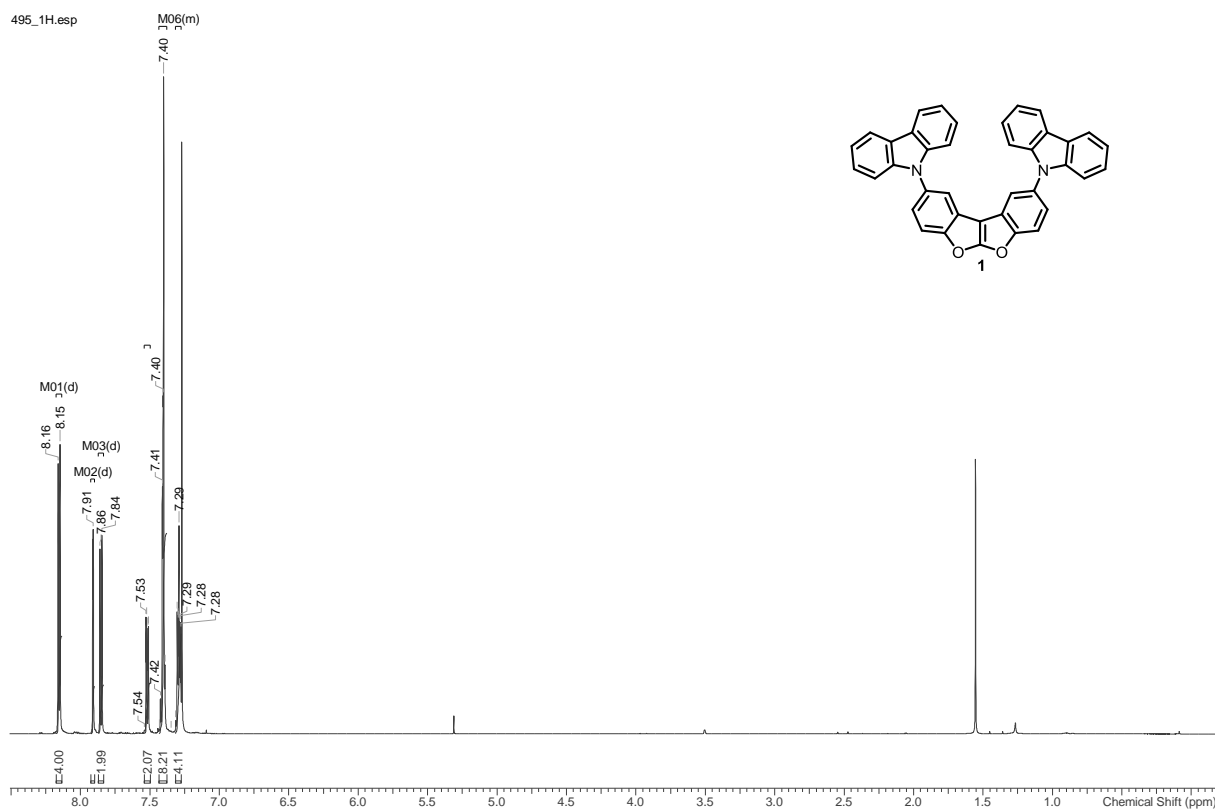
5-Phenyl-benzo[3,4]cyclobuta[1,2-b]carbazol **18**

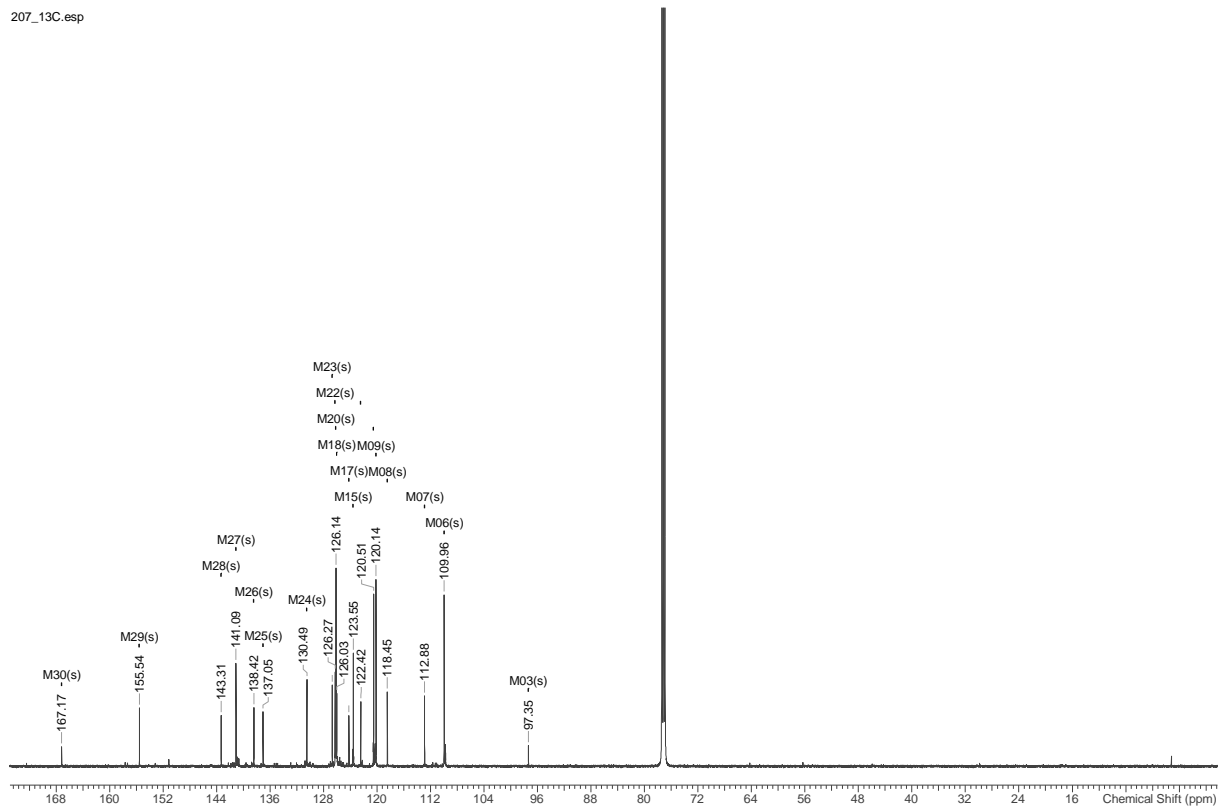
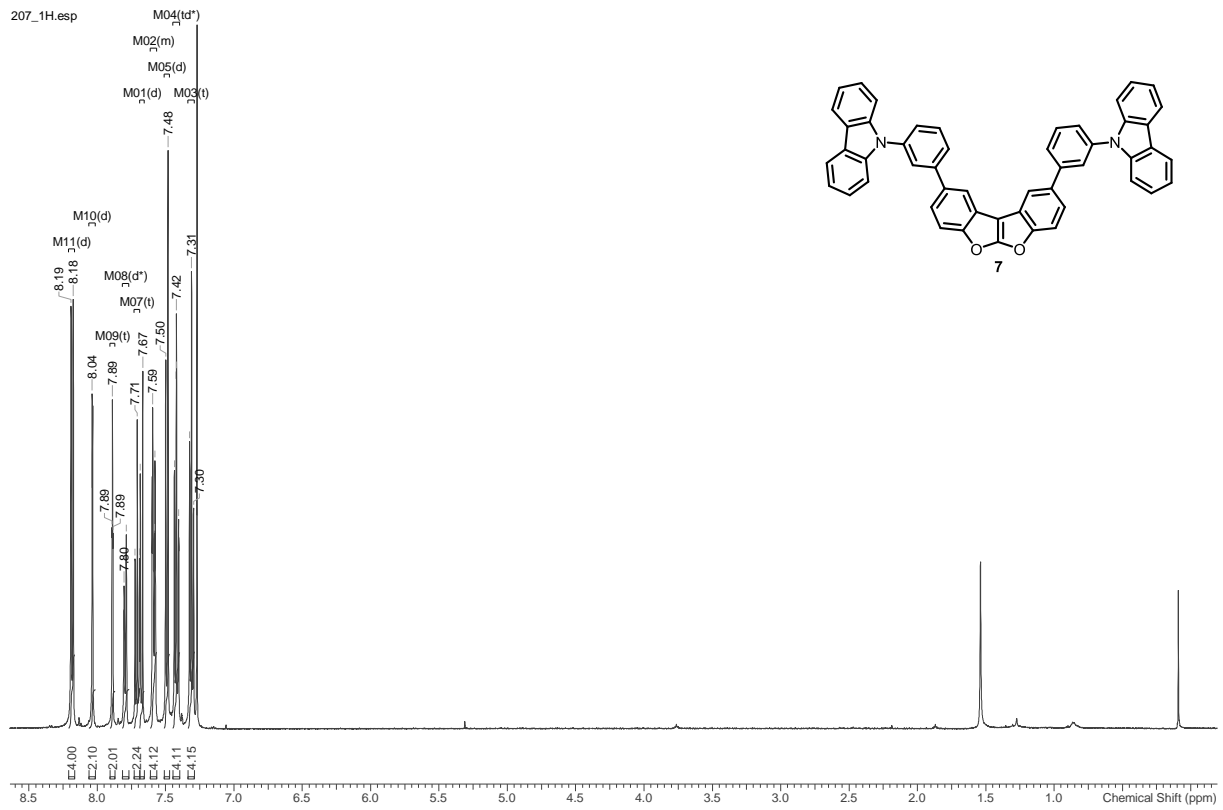
Strukturkennzeichen	cp7	
Summenformel	C ₂₄ H ₁₅ N	
Molmasse	317.37	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.374(6) Å	α = 90 °
	b = 11.935(5) Å	β = 105.727(10) °
	c = 9.152(4) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1616.3(11) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.304 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.075 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.330 x 0.120 x 0.080 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.192 bis 21.035 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 12, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	9145	
Unabhängige Reflexe	1745 (R(int) = 0.0922)	
Beobachtete Reflexe	1132 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.81	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1745 / 0 / 226	
Goodness-of-fit an F ²	1.00	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.063, wR2 = 0.132	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.18 und -0.22 eÅ ⁻³	

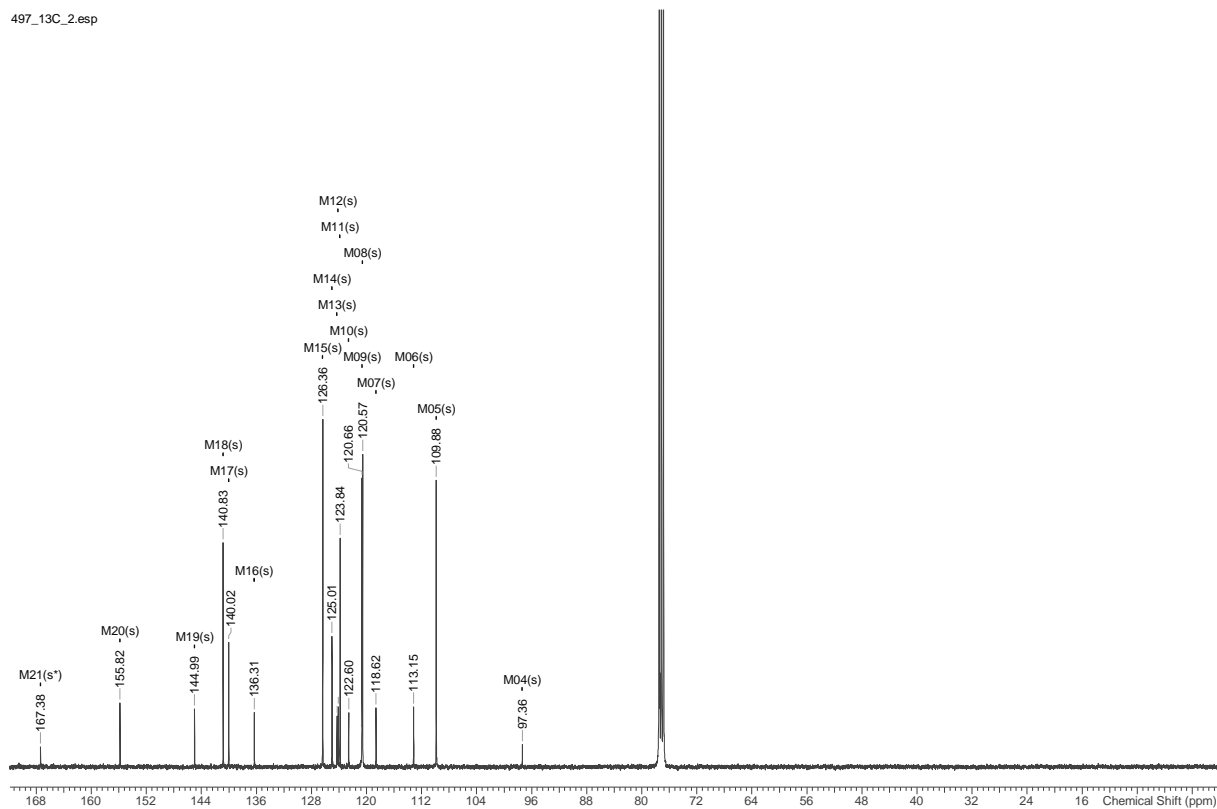
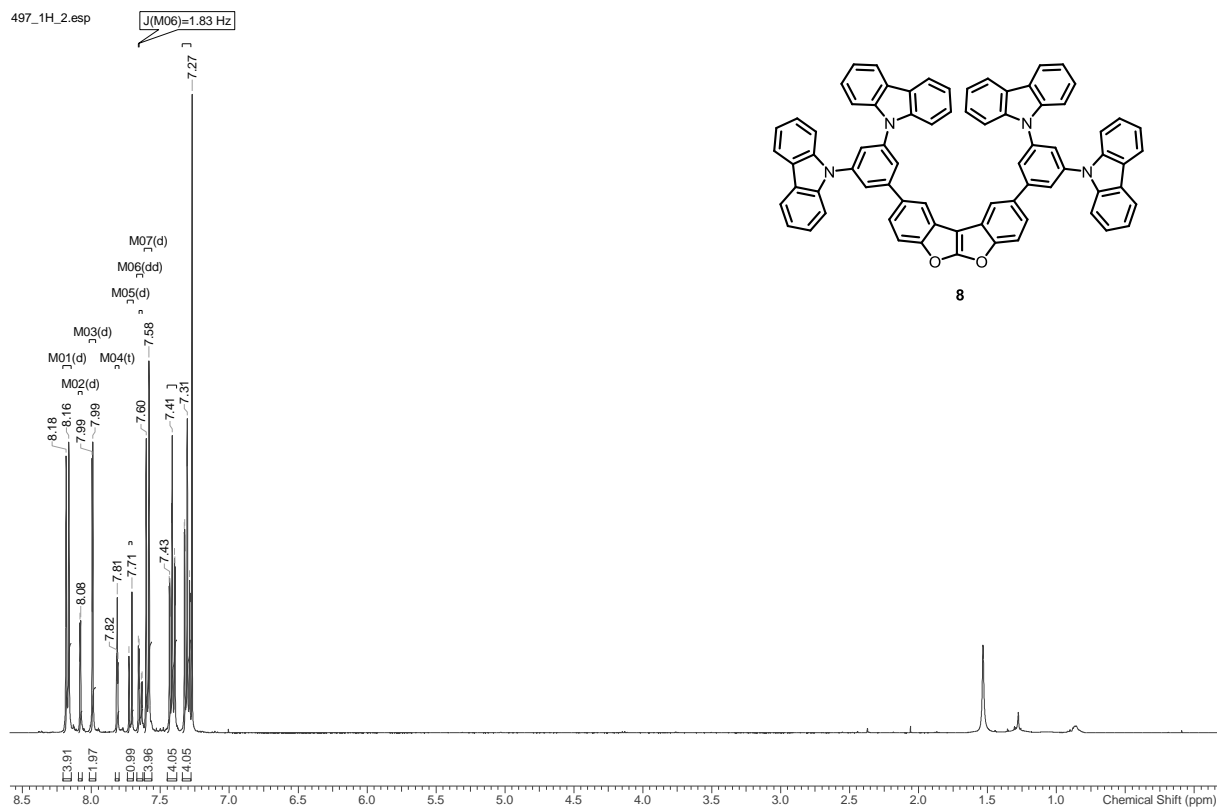
Biphenyleno[2,3-b]benzofuran 26

Strukturkennzeichen	cp8	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₀ O	
Molmasse	242.26	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 5.925(5) Å	$\alpha = 83.03(2)^\circ$
	b = 7.342(6) Å	$\beta = 84.33(2)^\circ$
	c = 27.01(2) Å	$\gamma = 89.79(2)^\circ$
Zellvolumen	1160.5(16) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.387 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.085 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	.17 x .14 x .01 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.527 bis 25.076 °	
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 5, -7 ≤ k ≤ 8, -30 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	3164	
Unabhängige Reflexe	2750 (R(int) = 0.0417)	
Beobachtete Reflexe	1892 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.60	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2750 / 58 / 154	
Goodness-of-fit on F ²	2.16	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.179, wR2 = 0.410	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.72 und -0.70 eÅ ⁻³	

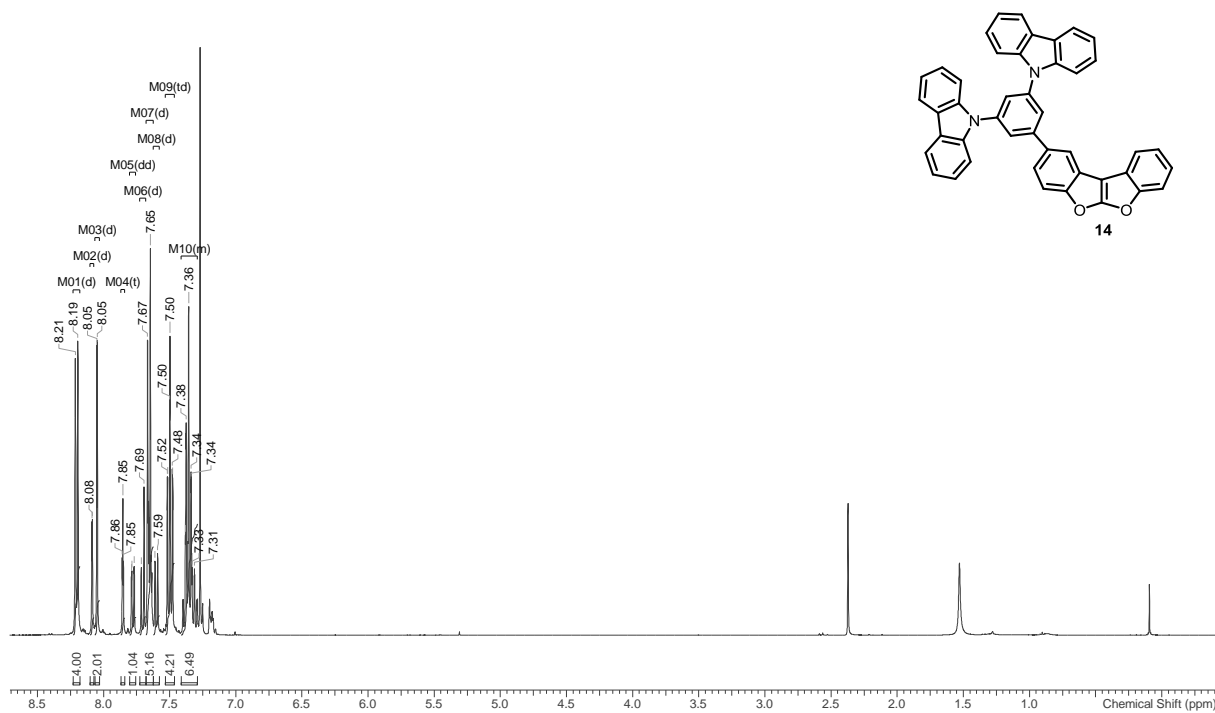
8.6 Relevante NMR-Spektren



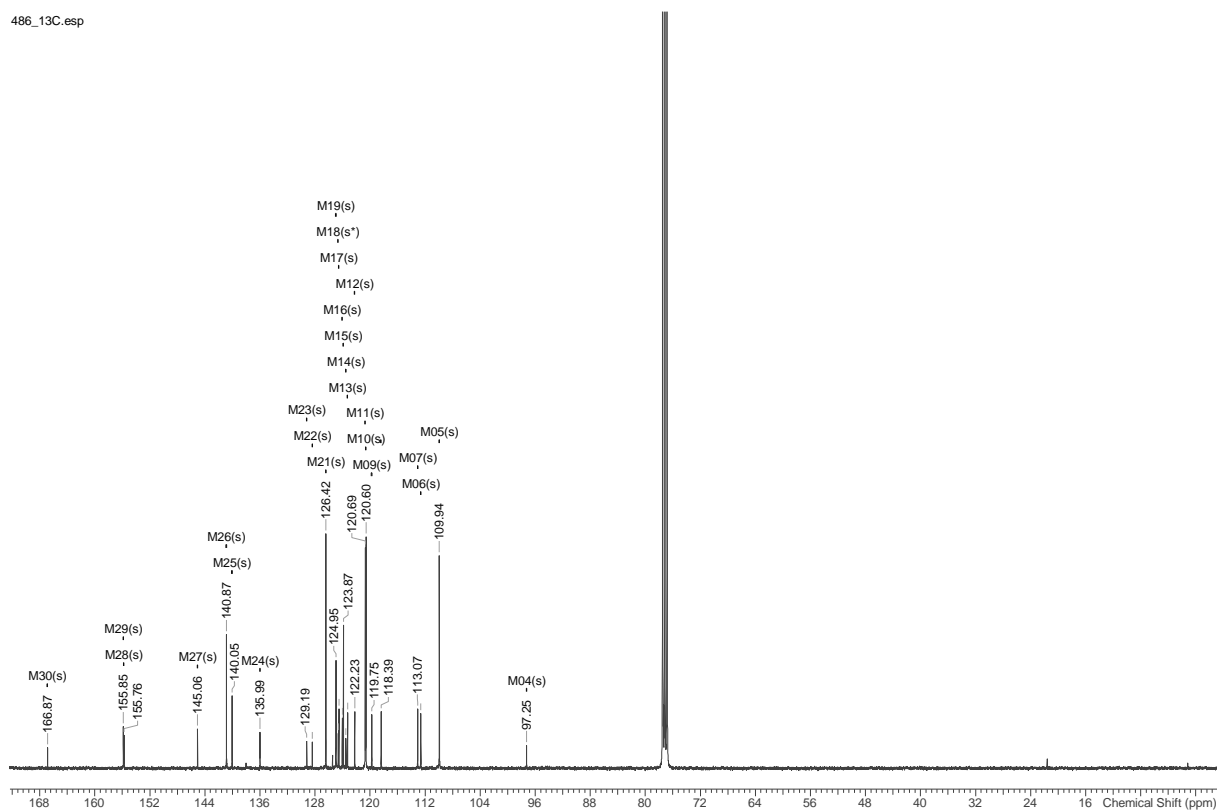


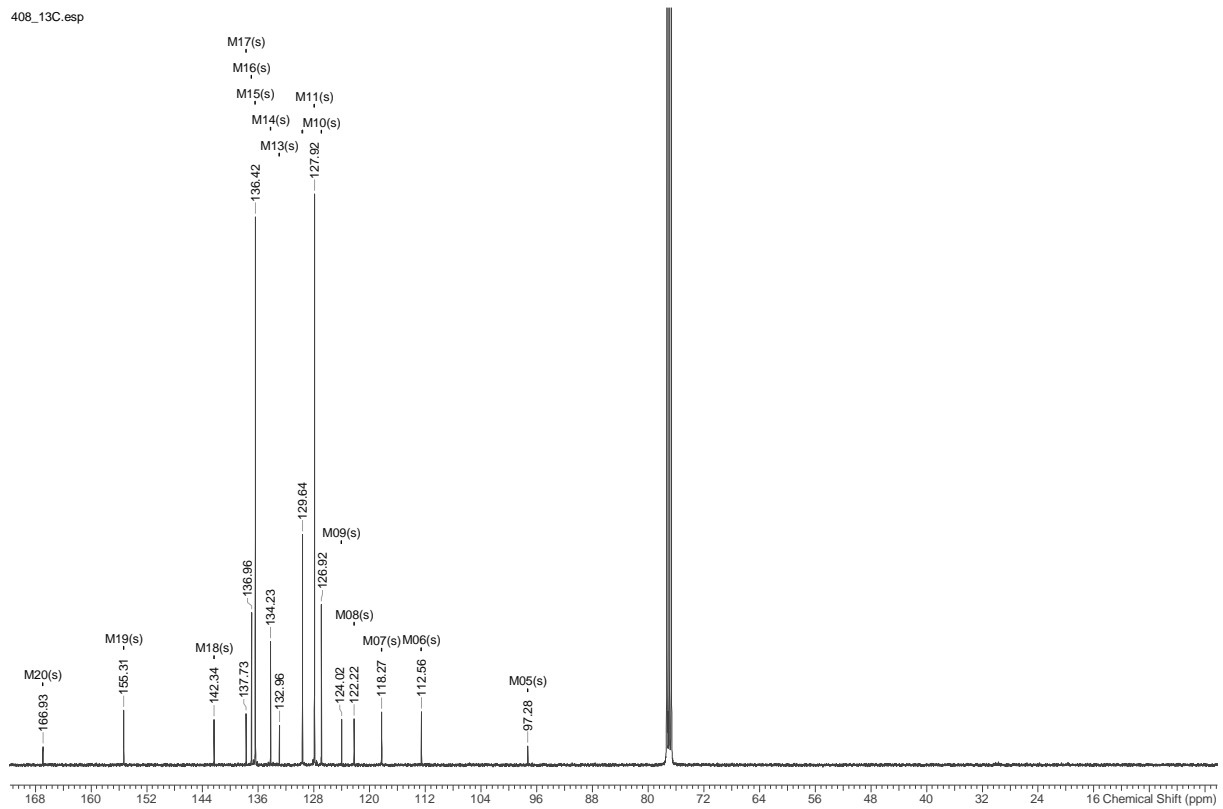
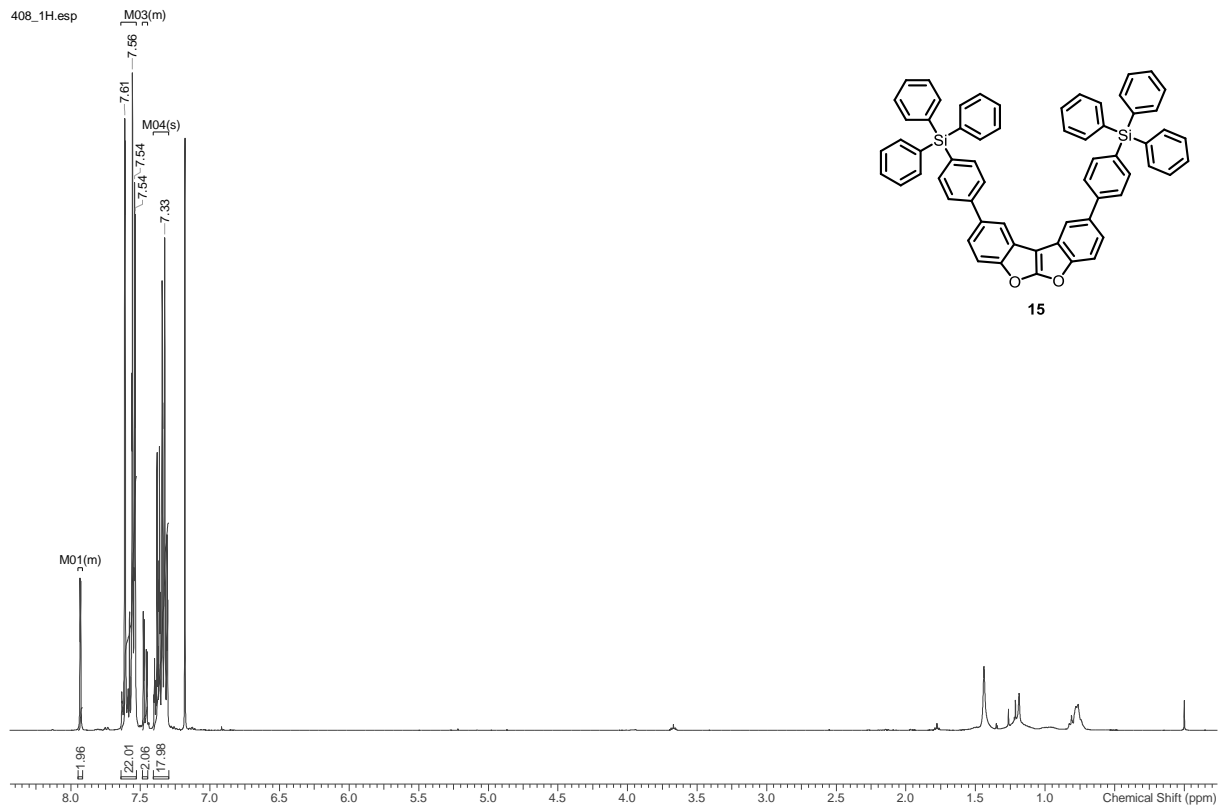


486_1H.esp

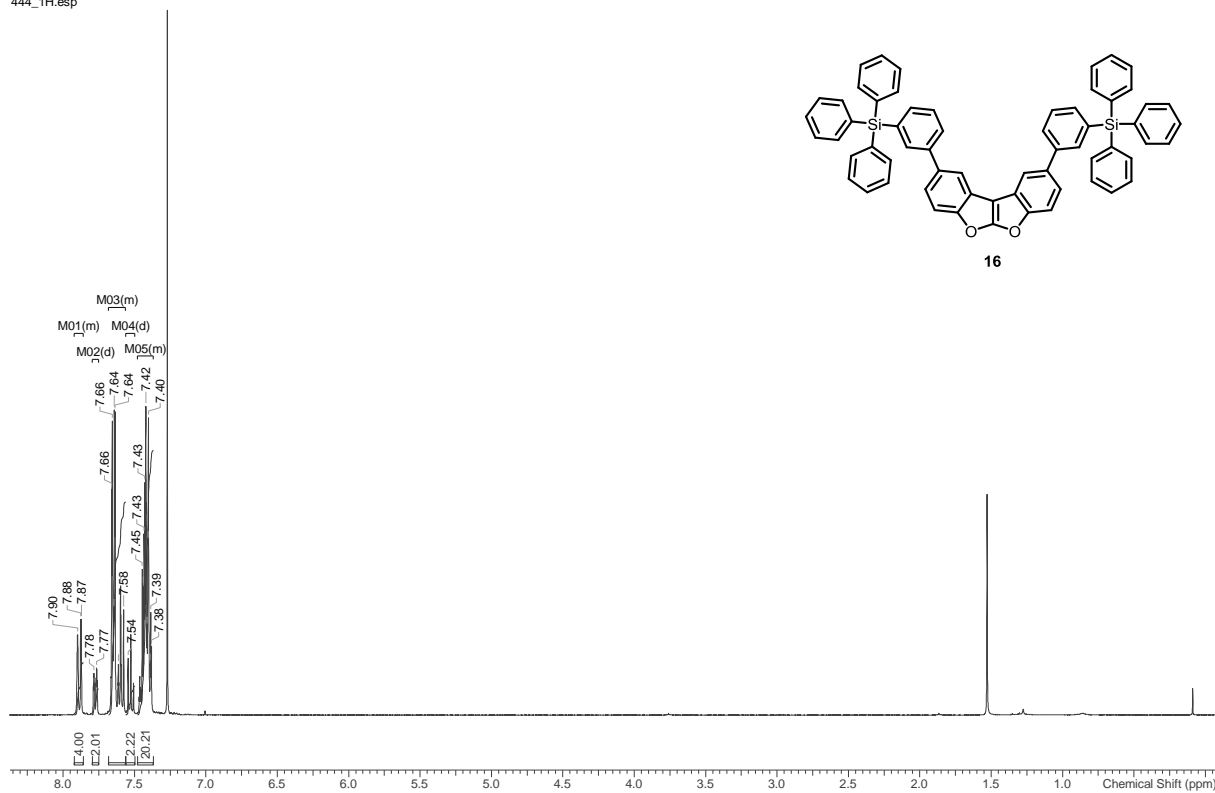


486_13C.esp

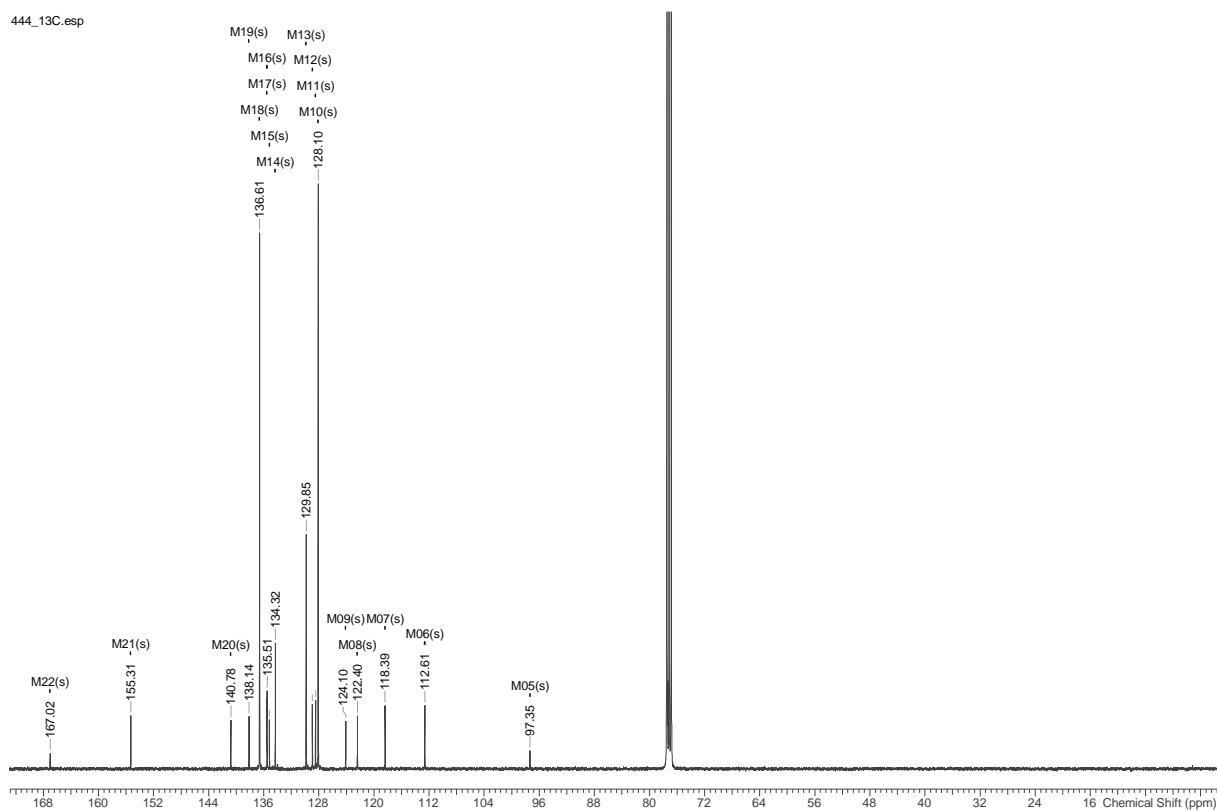




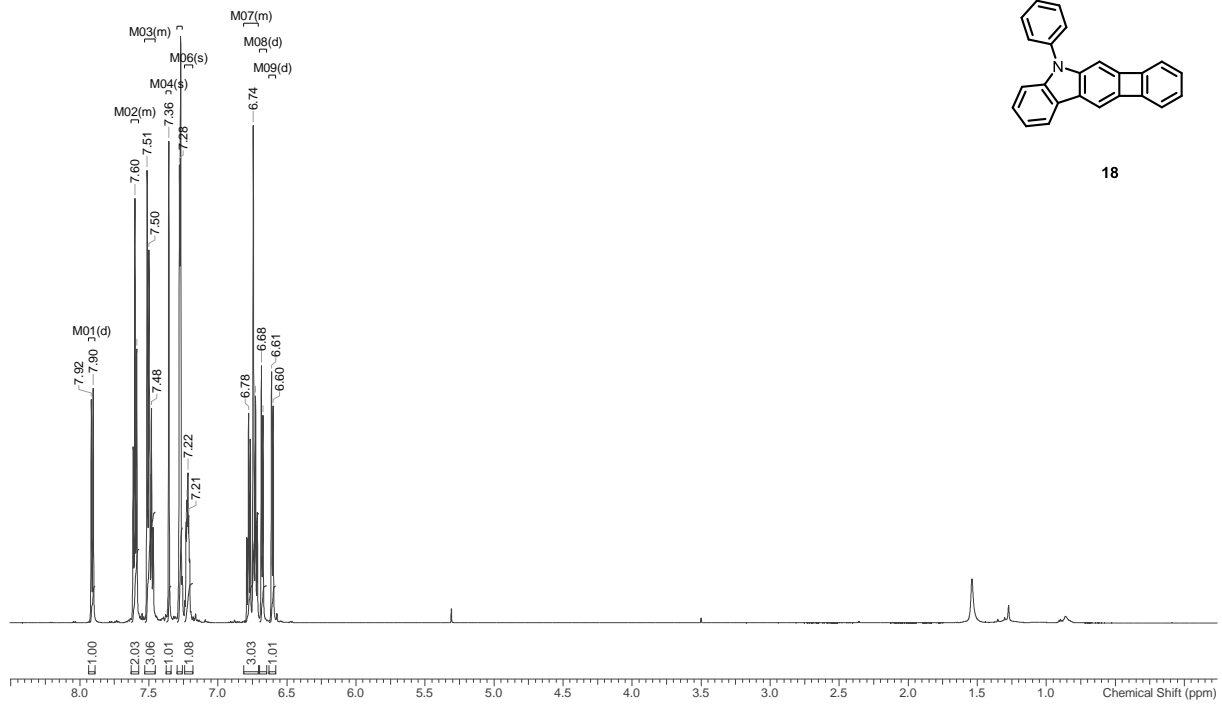
444_1H.esp



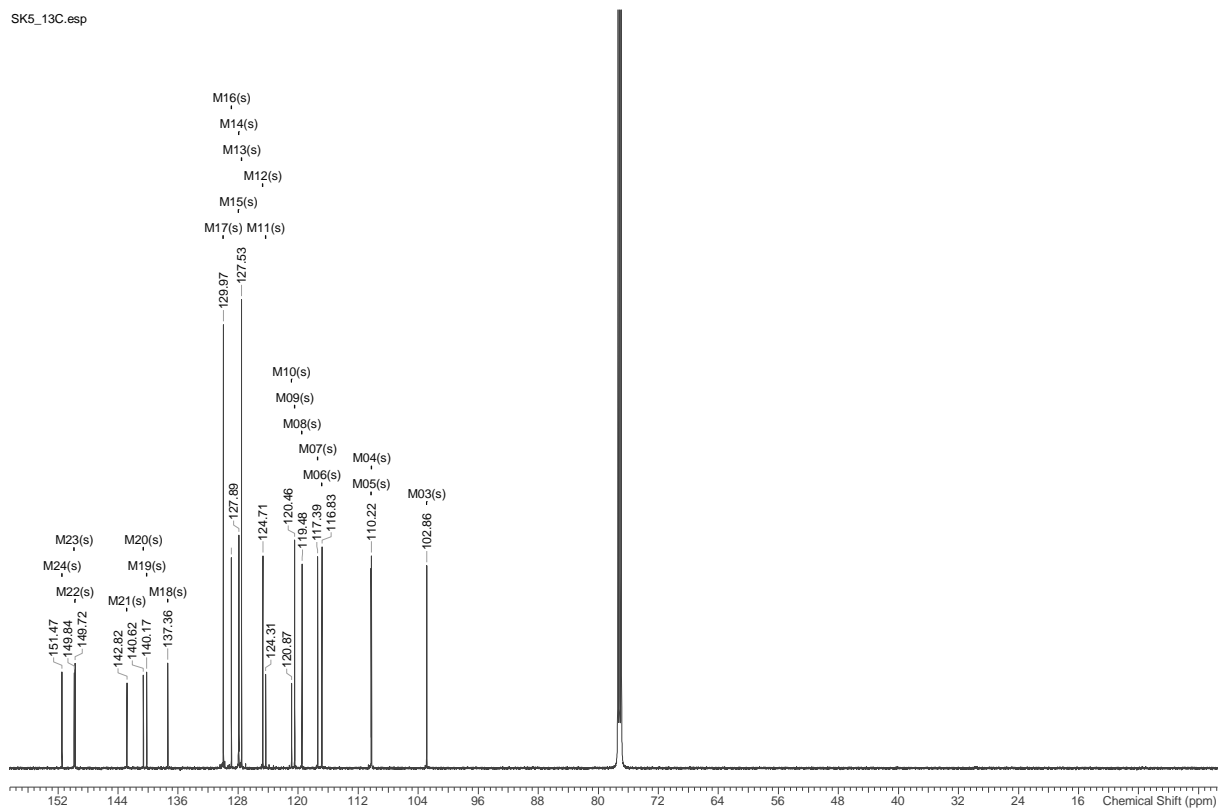
444_13C.esp

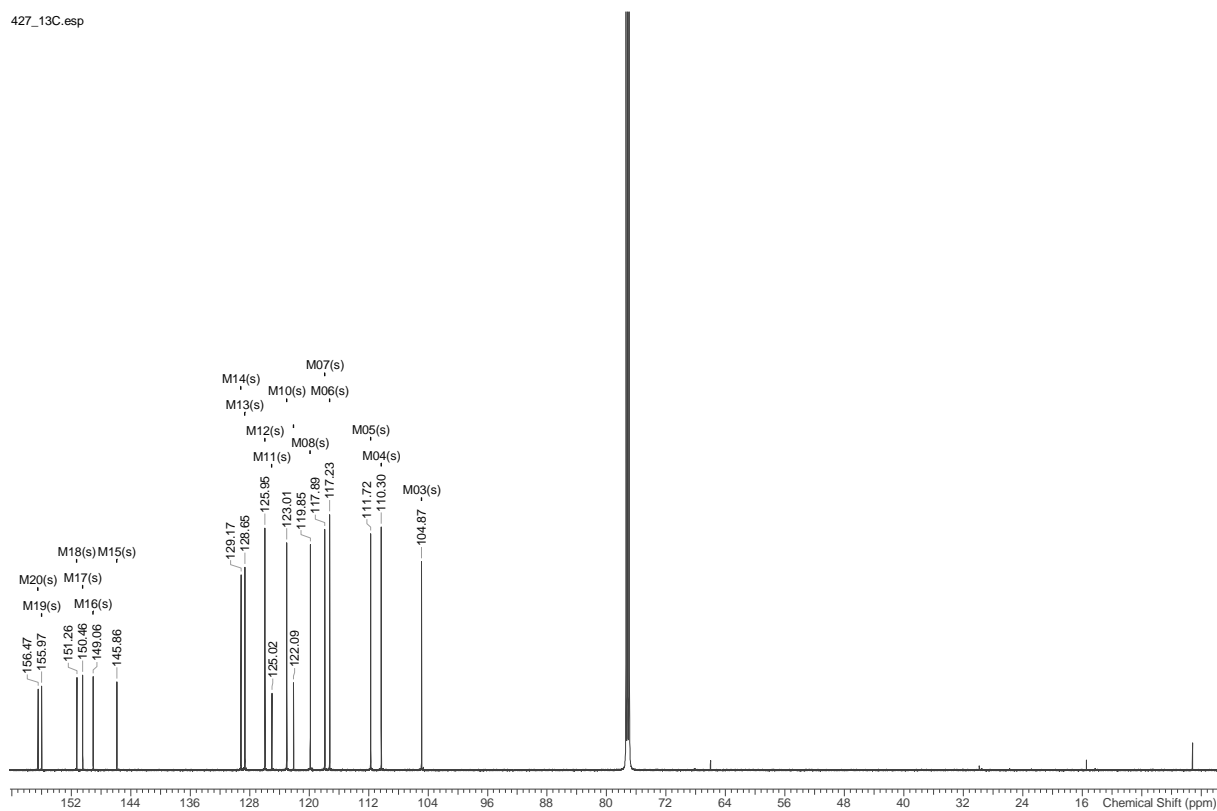
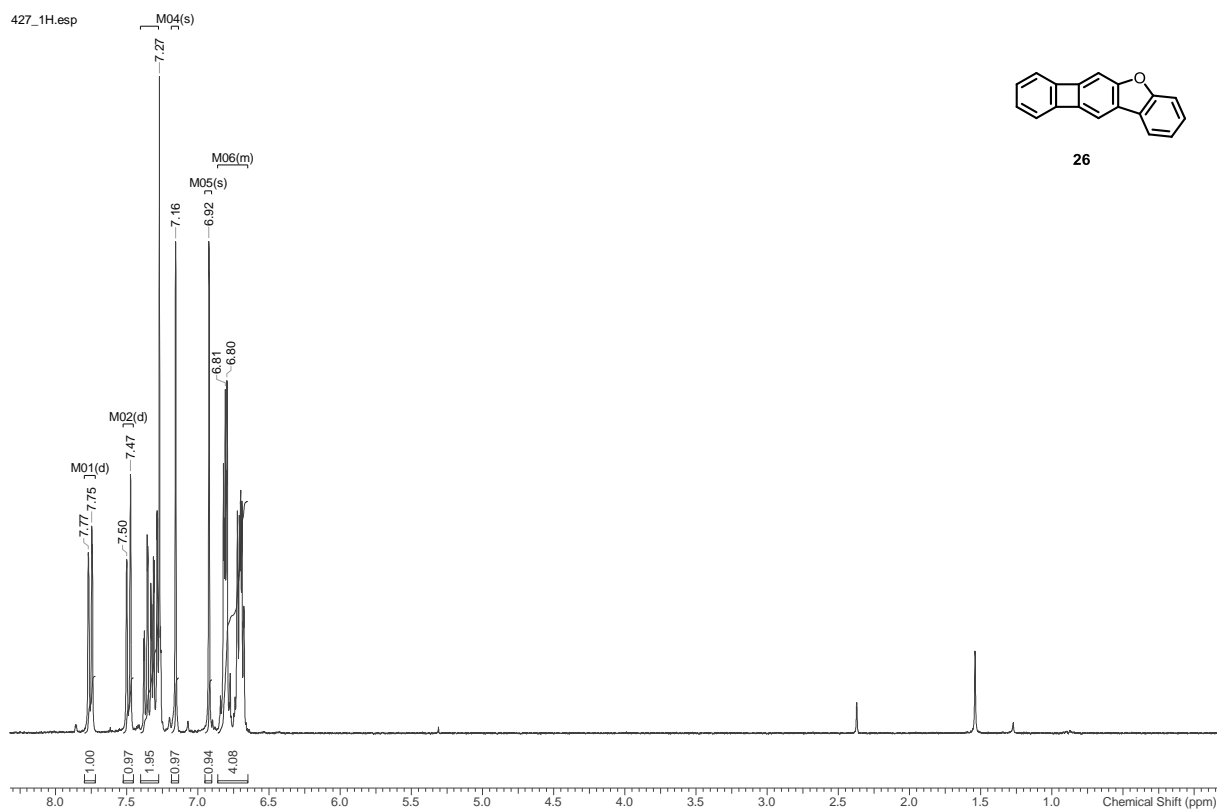


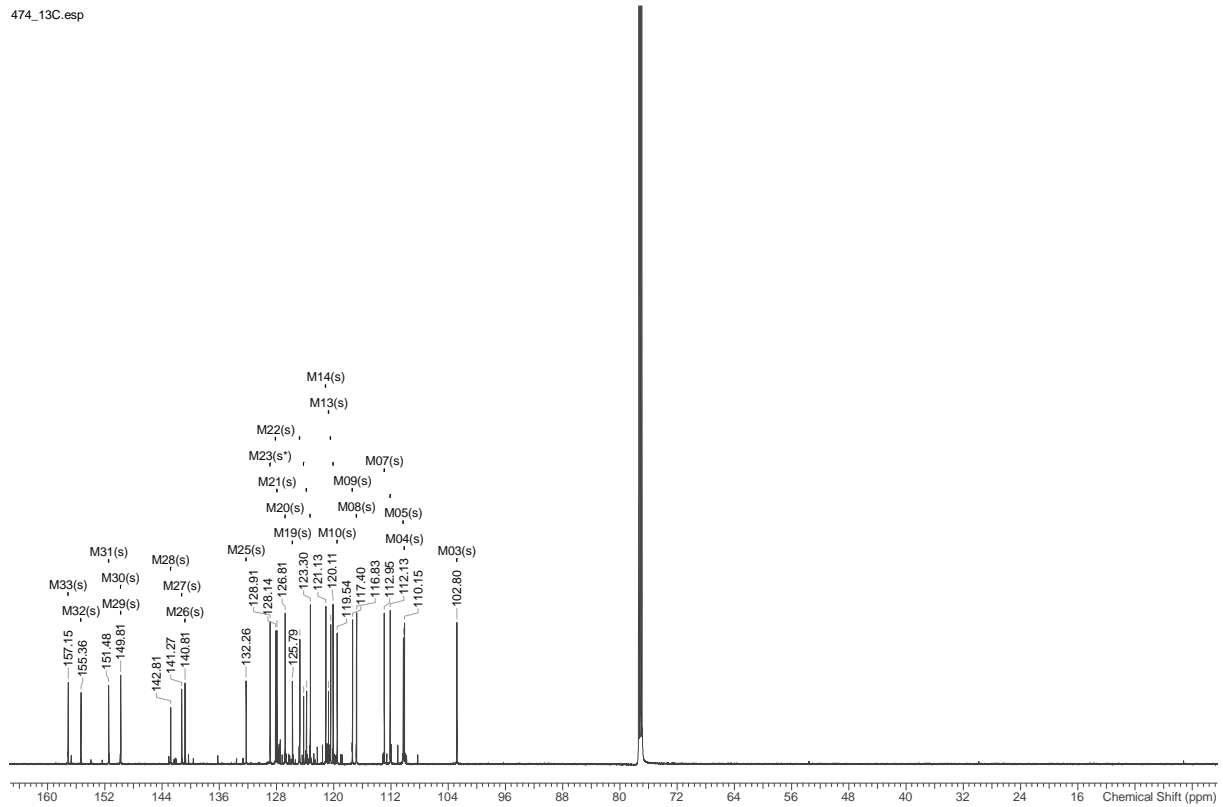
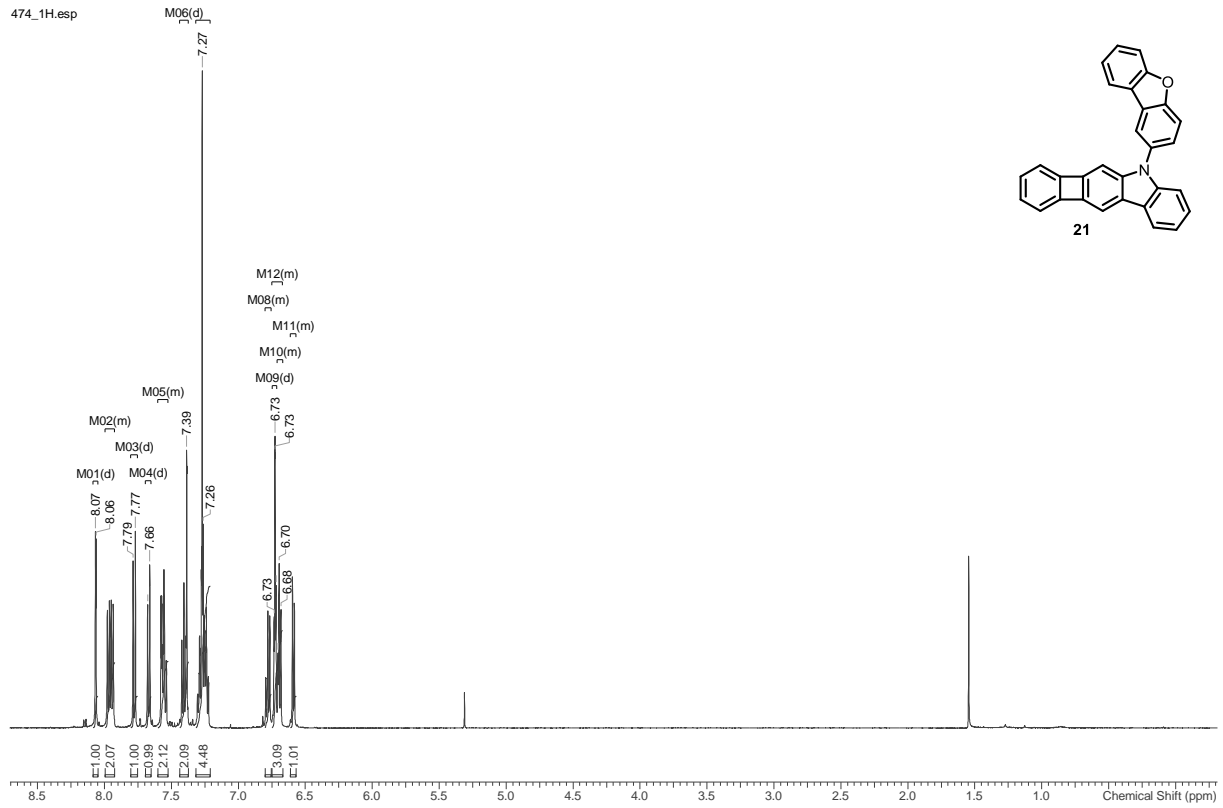
SK5_1H.esp



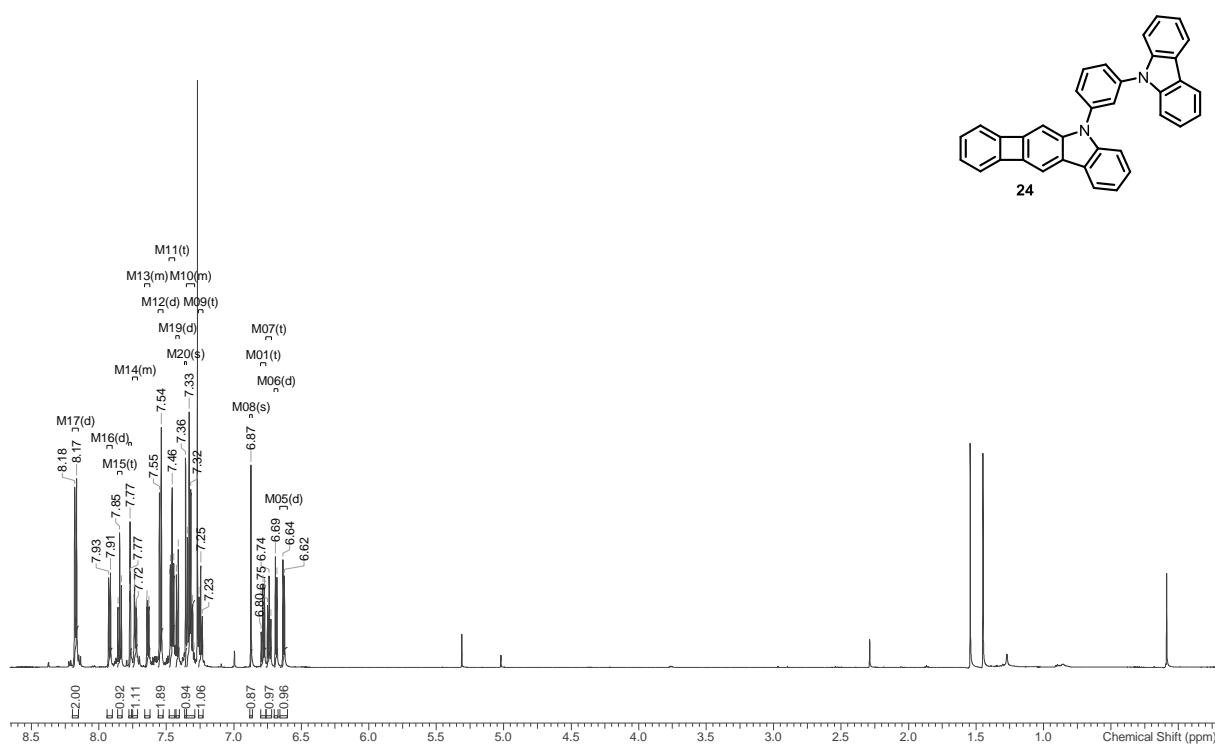
SK5_13C.esp



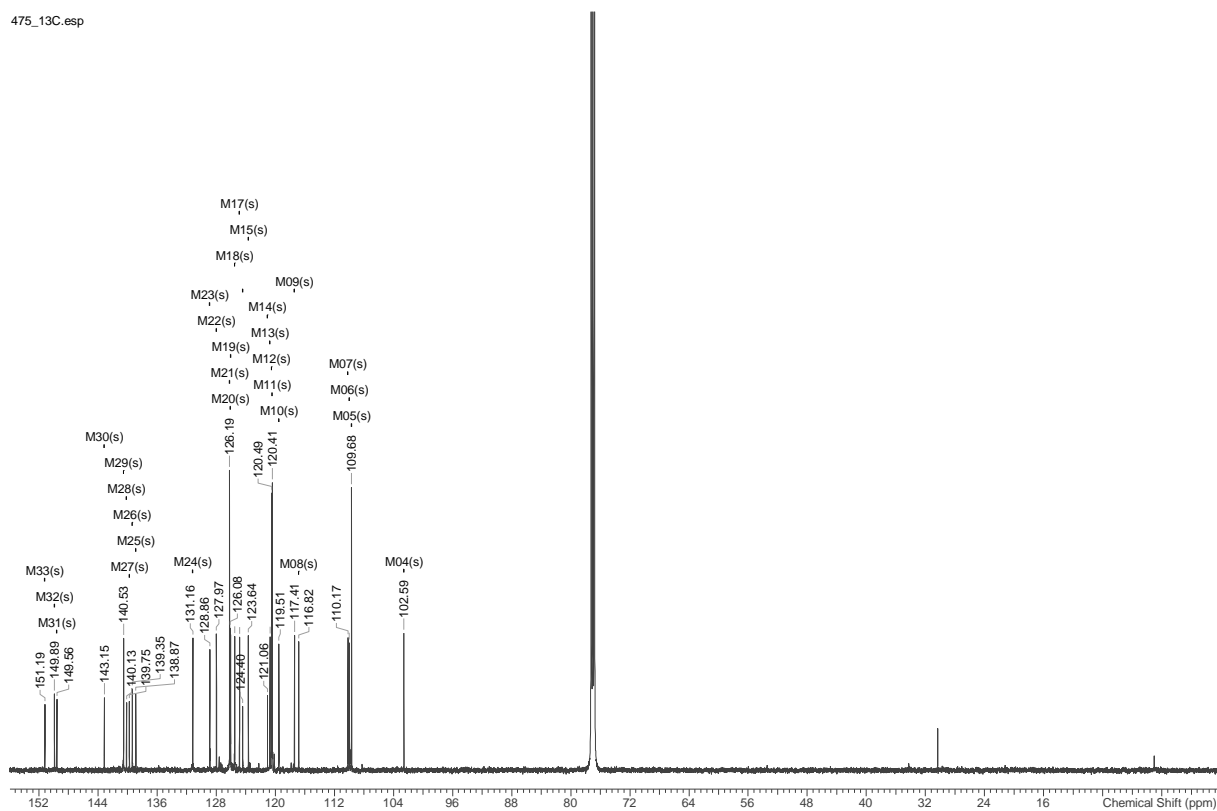


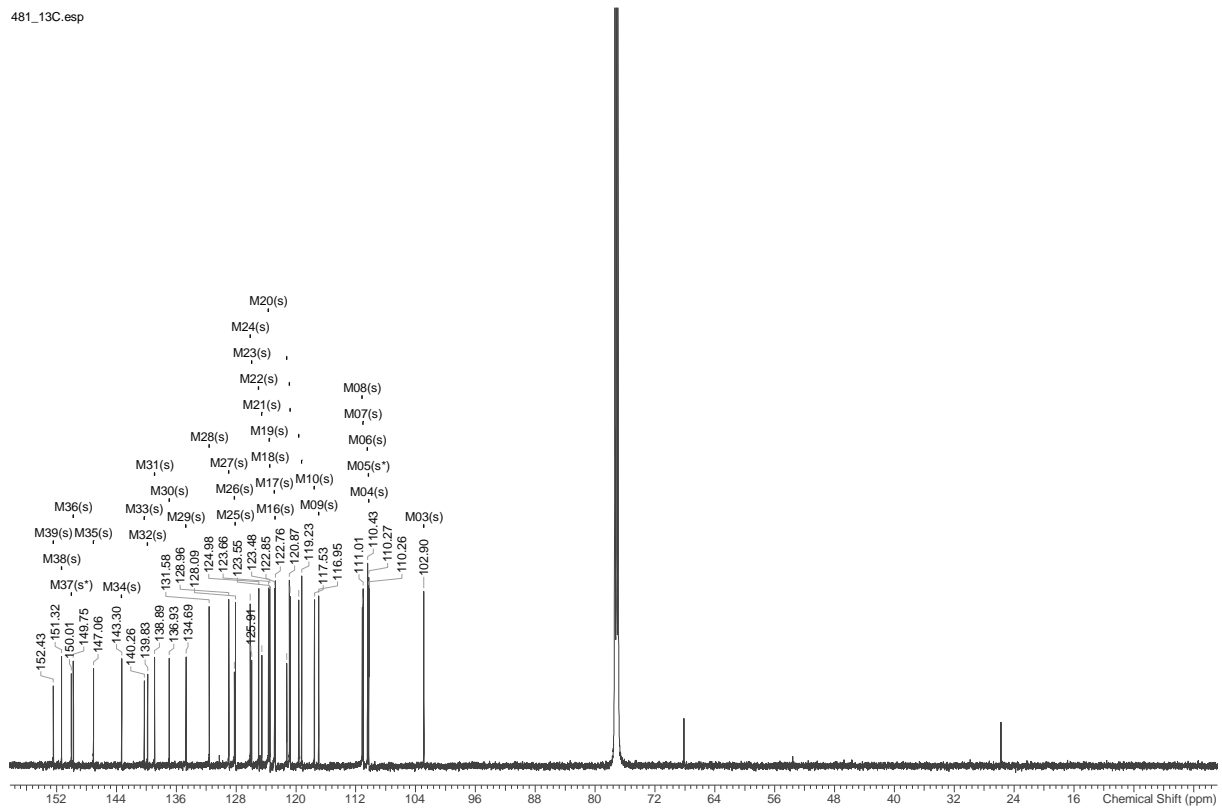
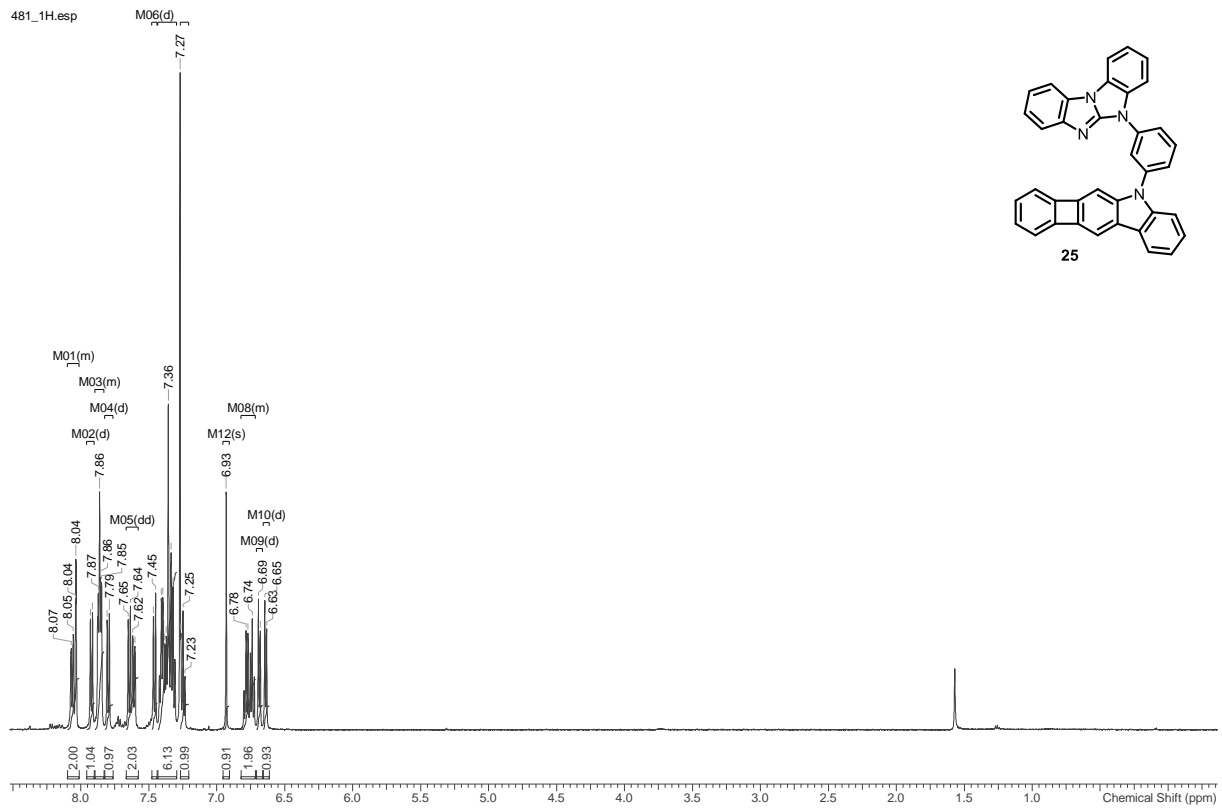


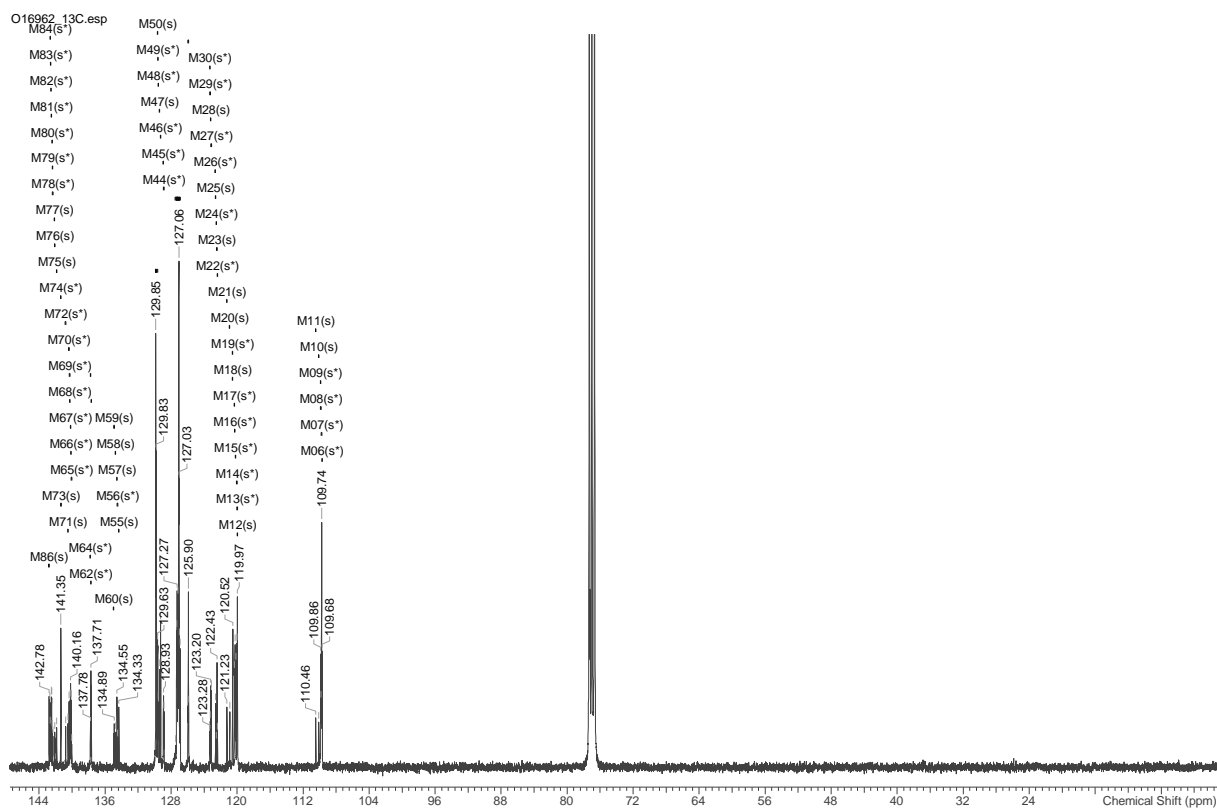
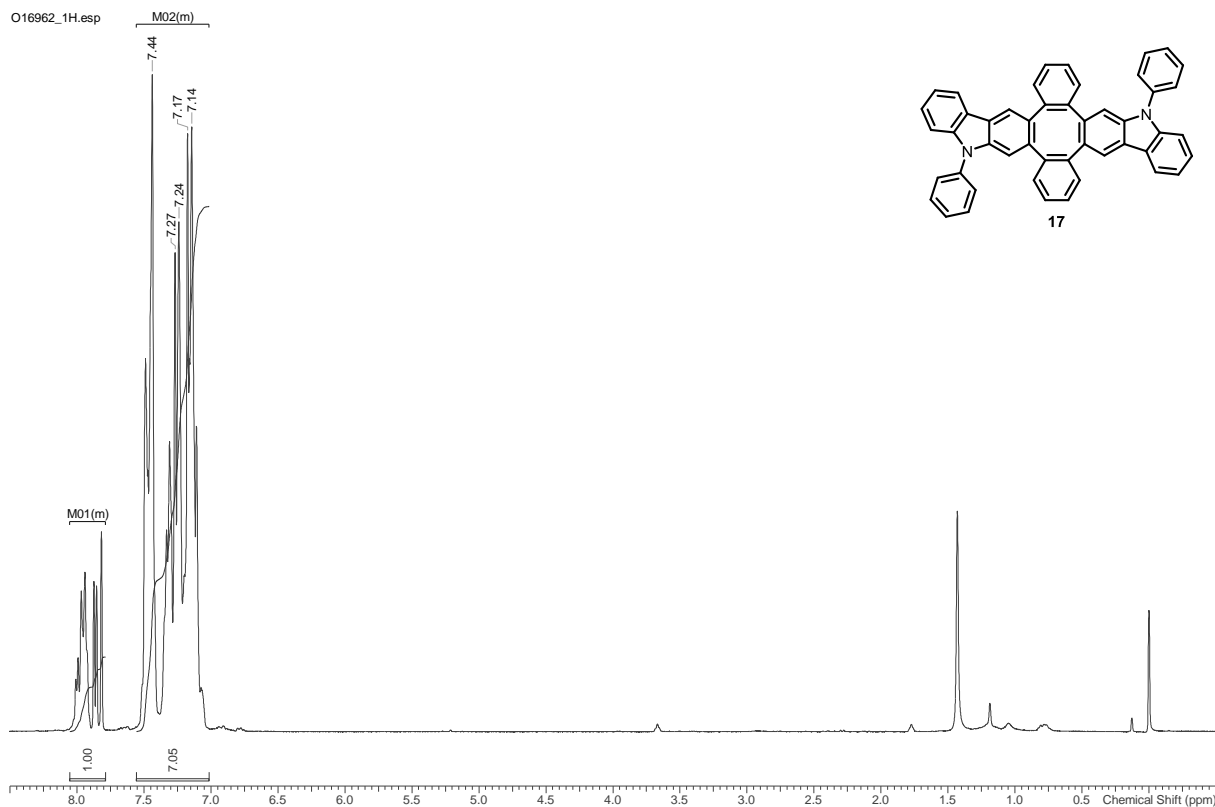
475_1H.esp

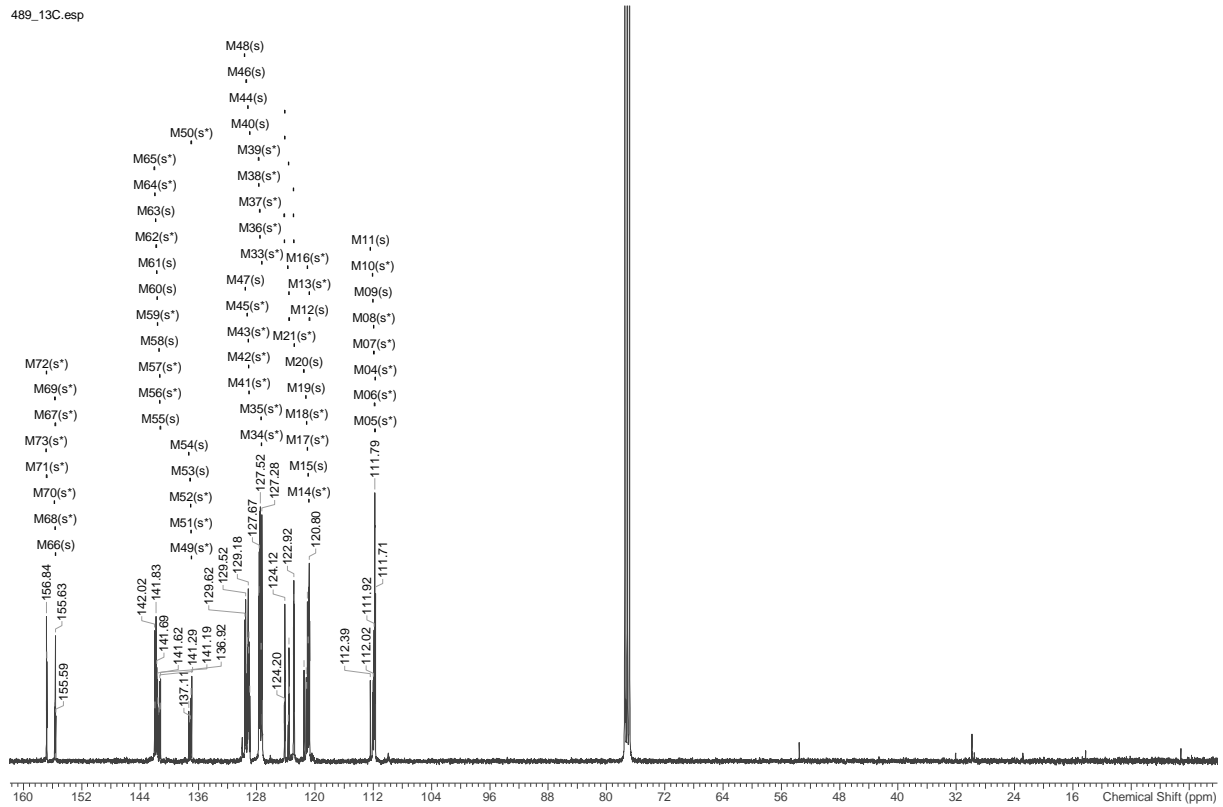
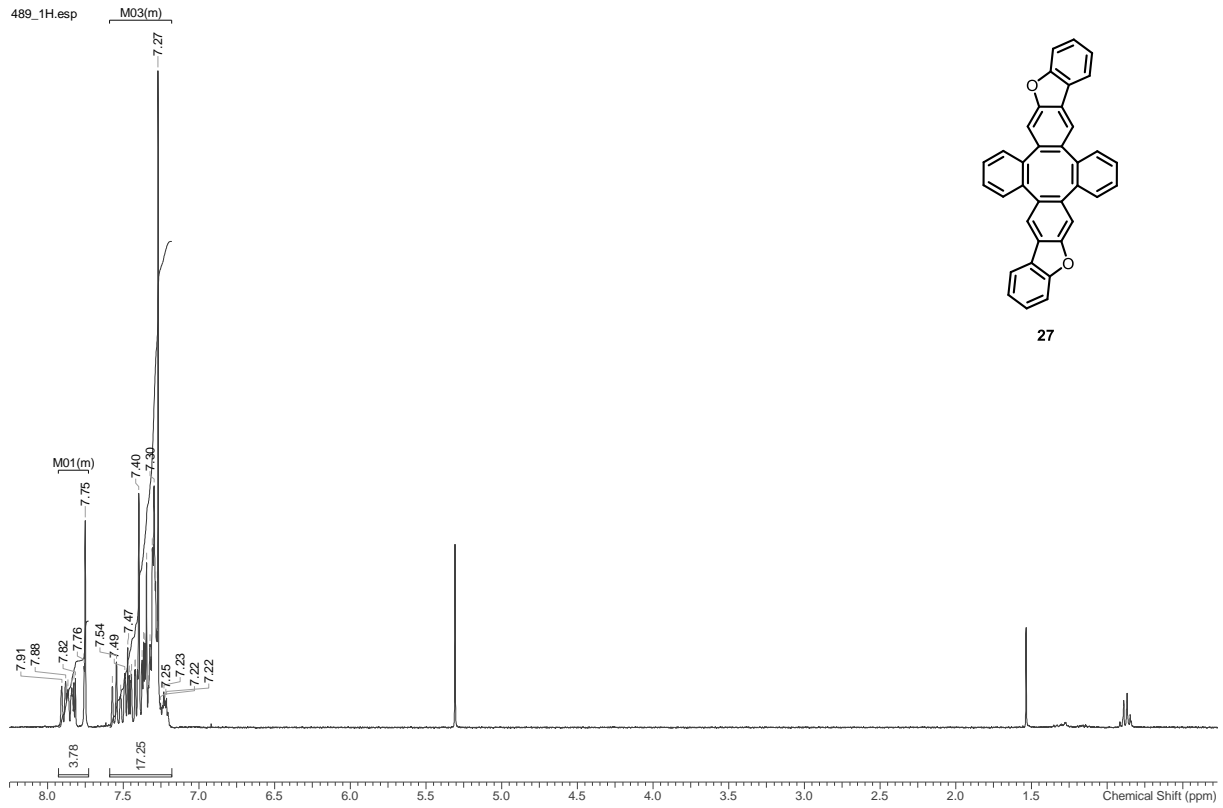


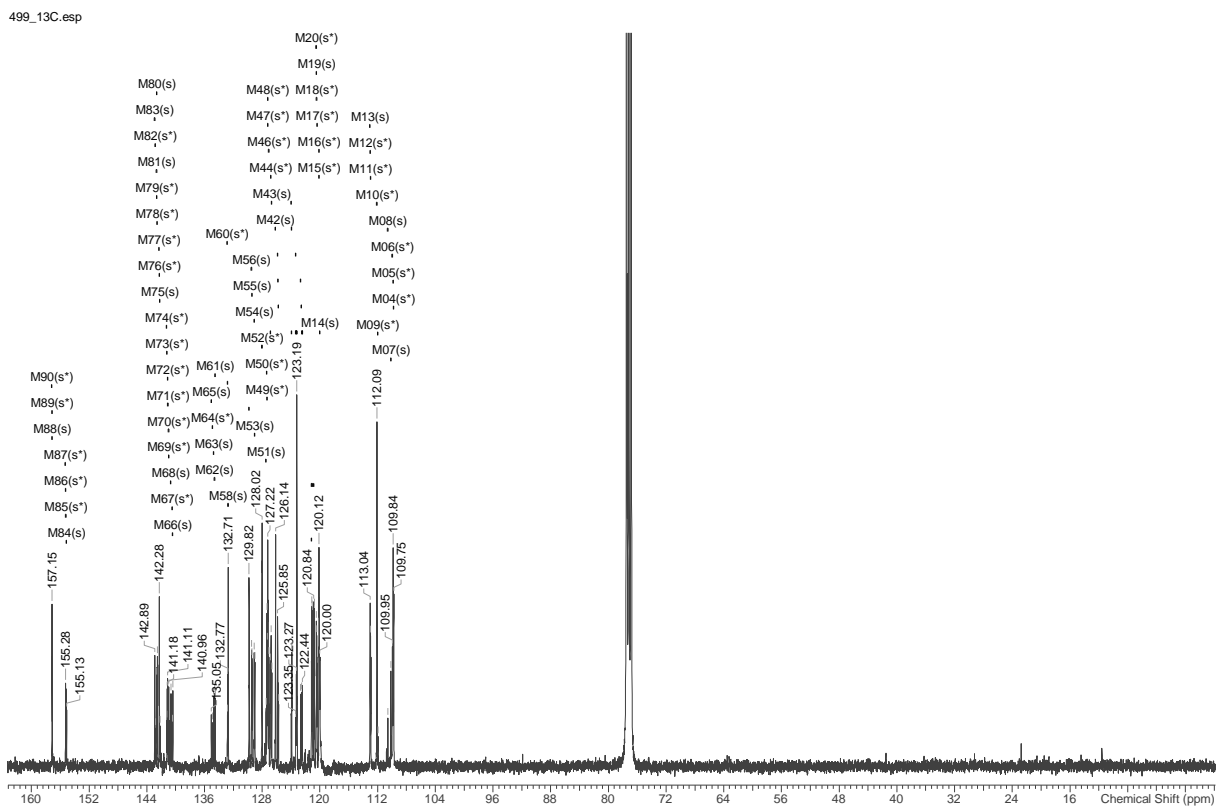
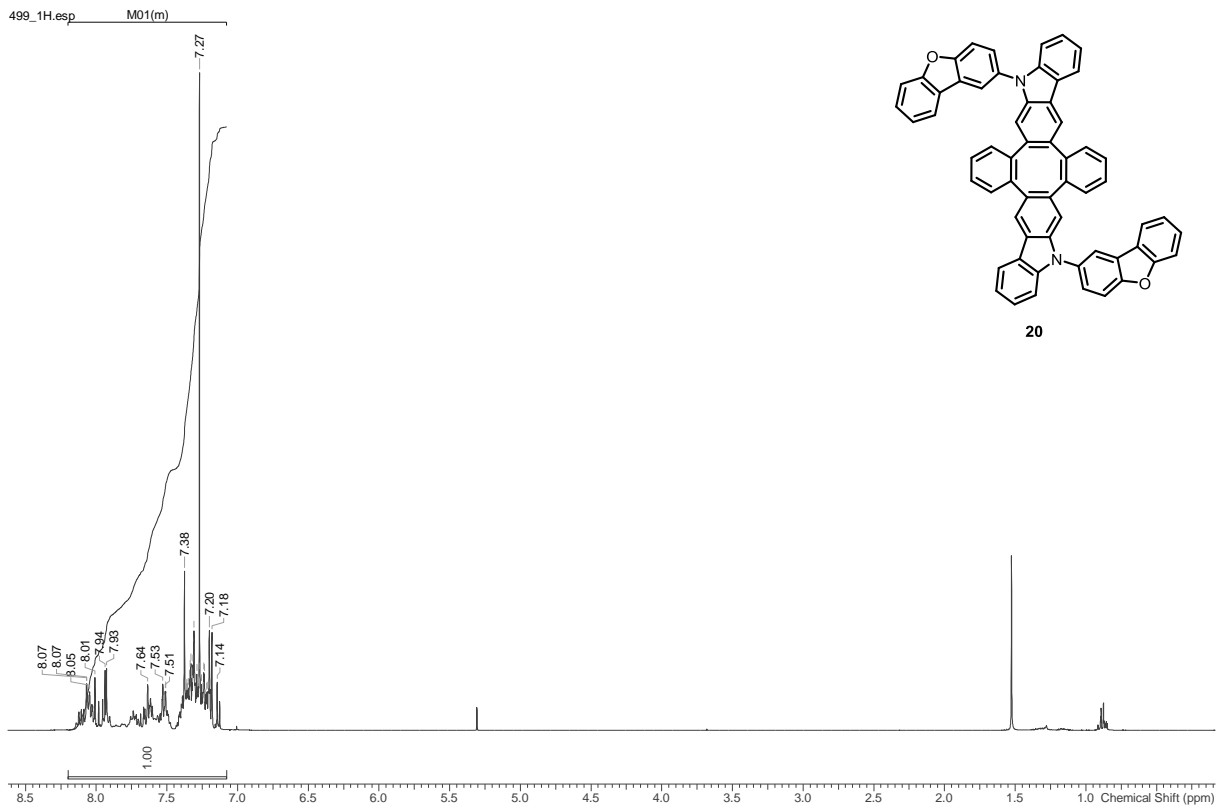
475_13C.esp

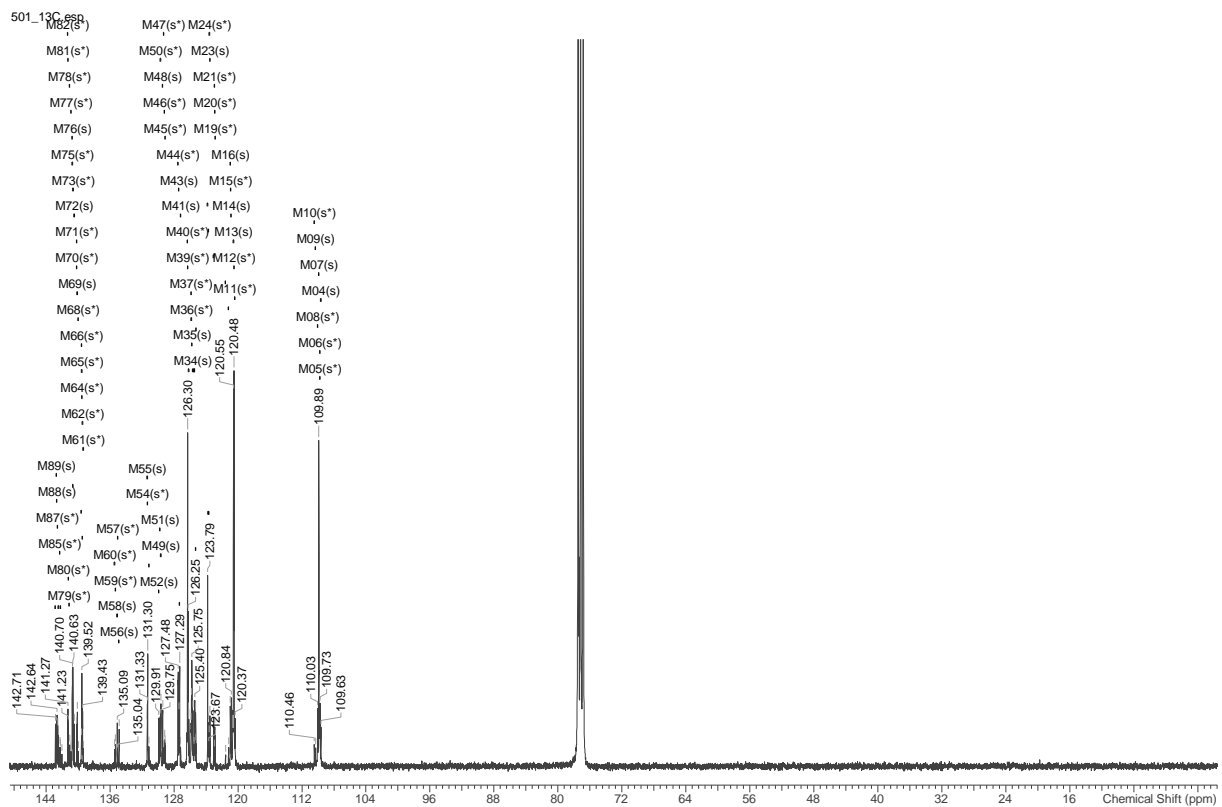
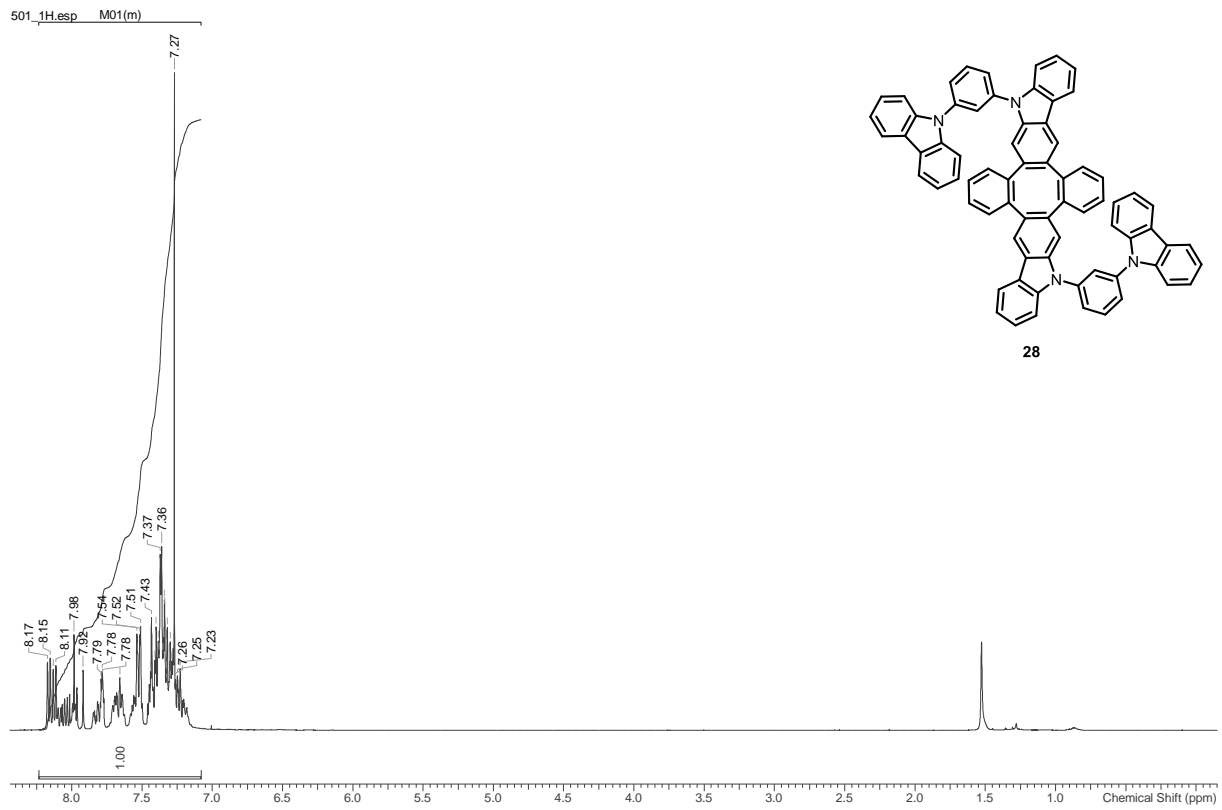


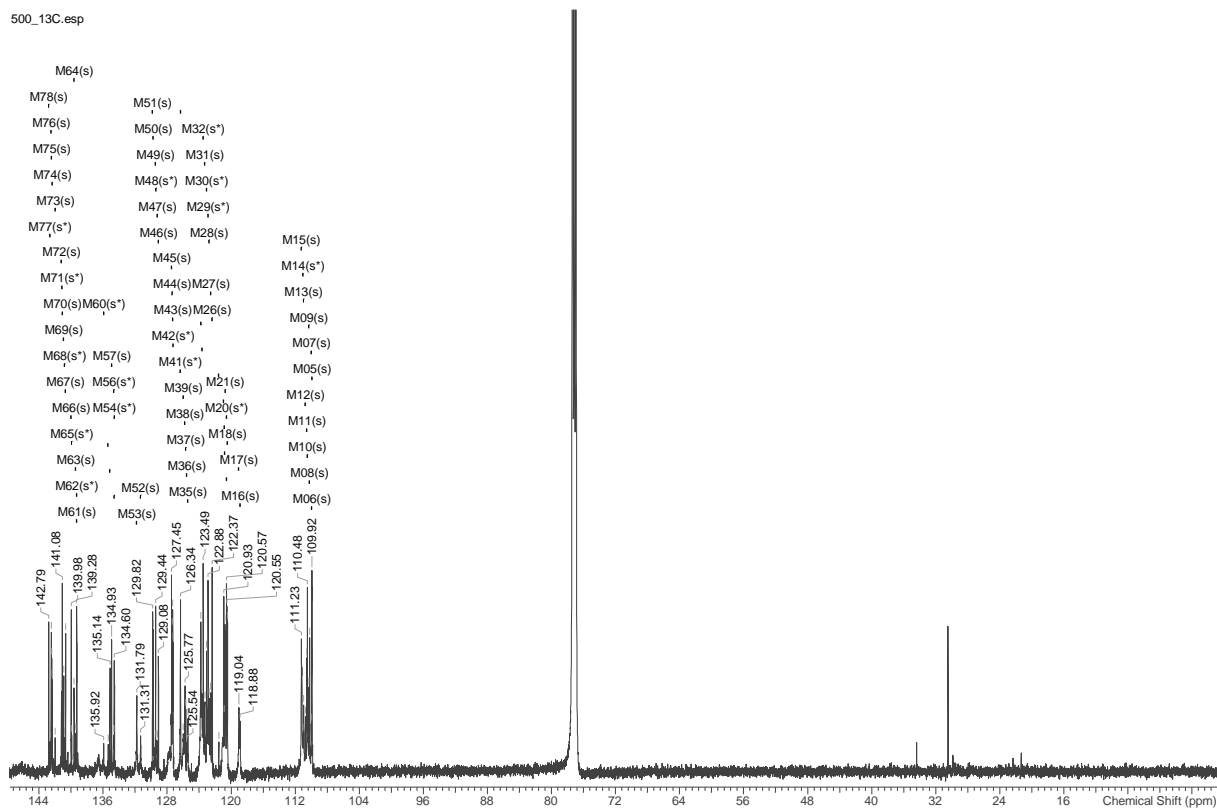
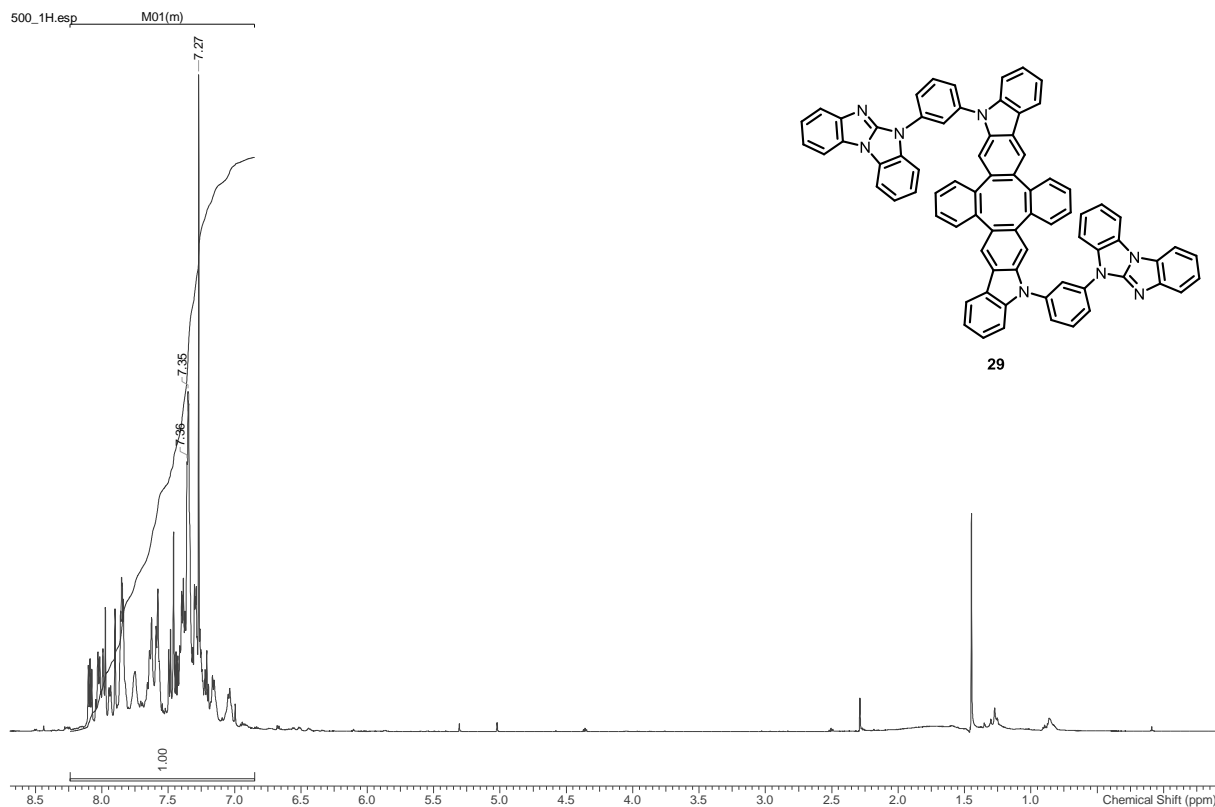




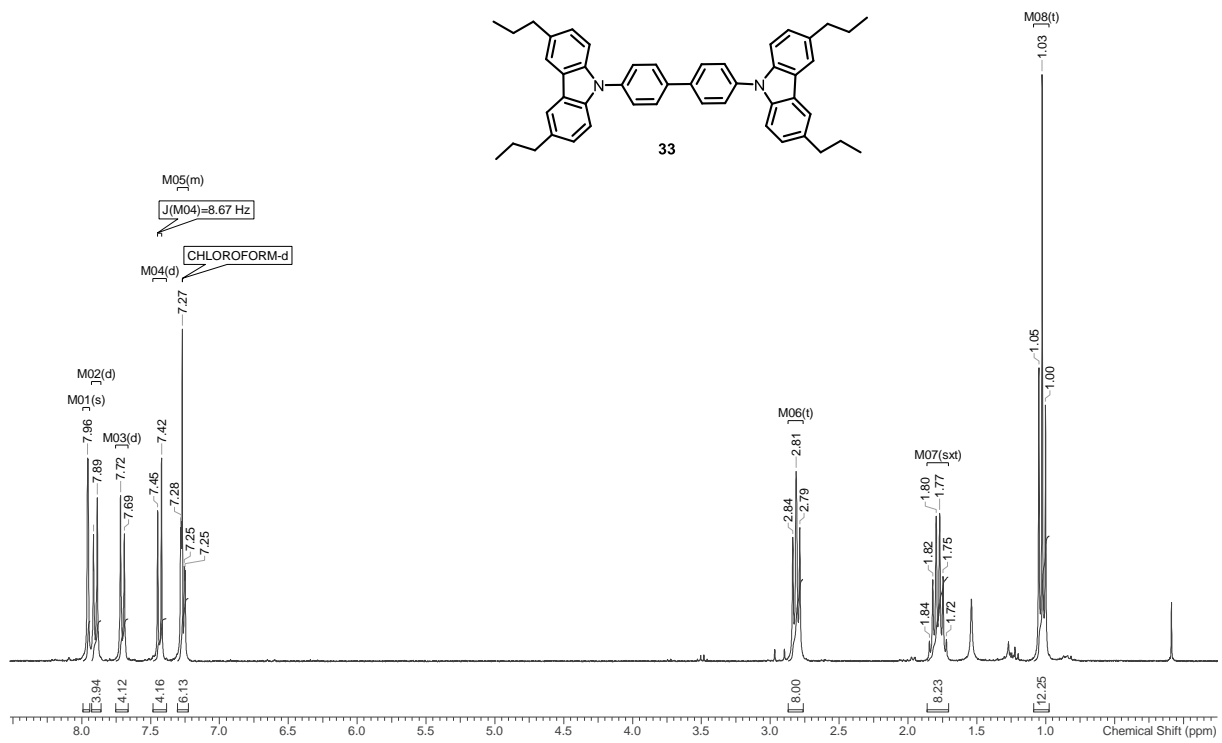




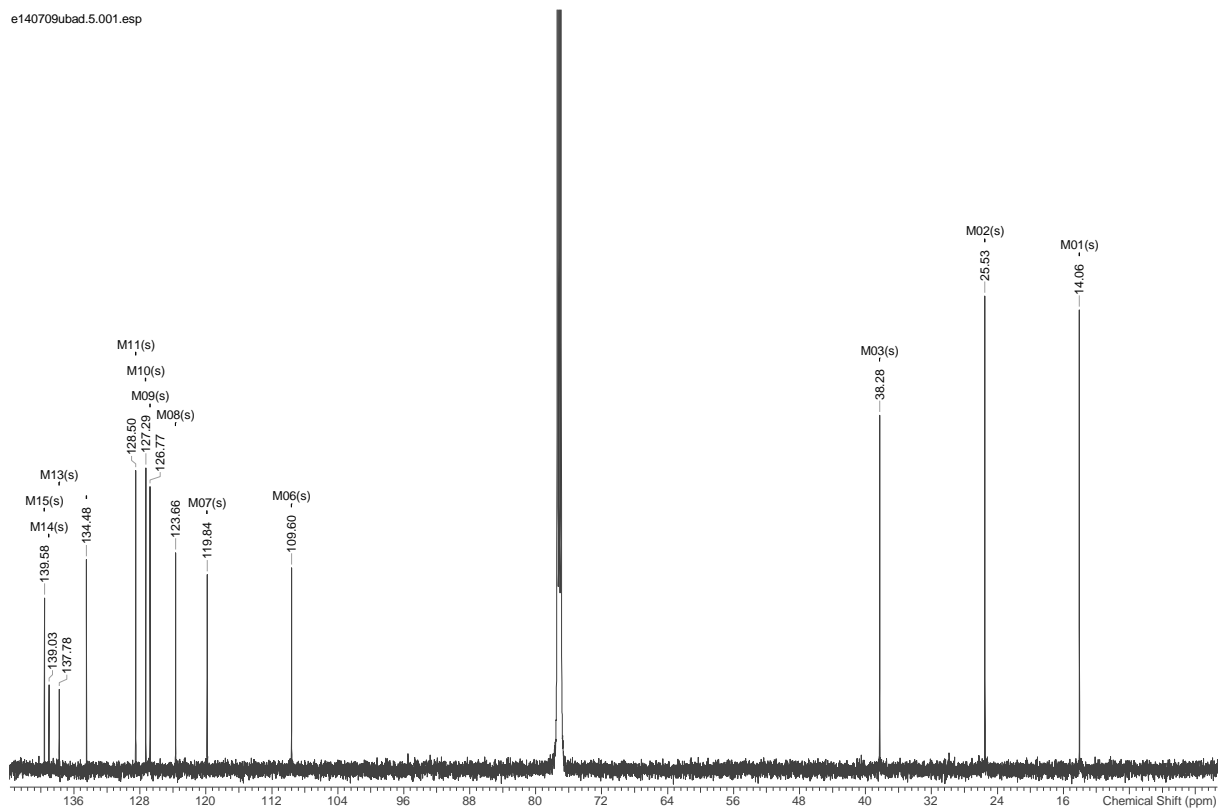




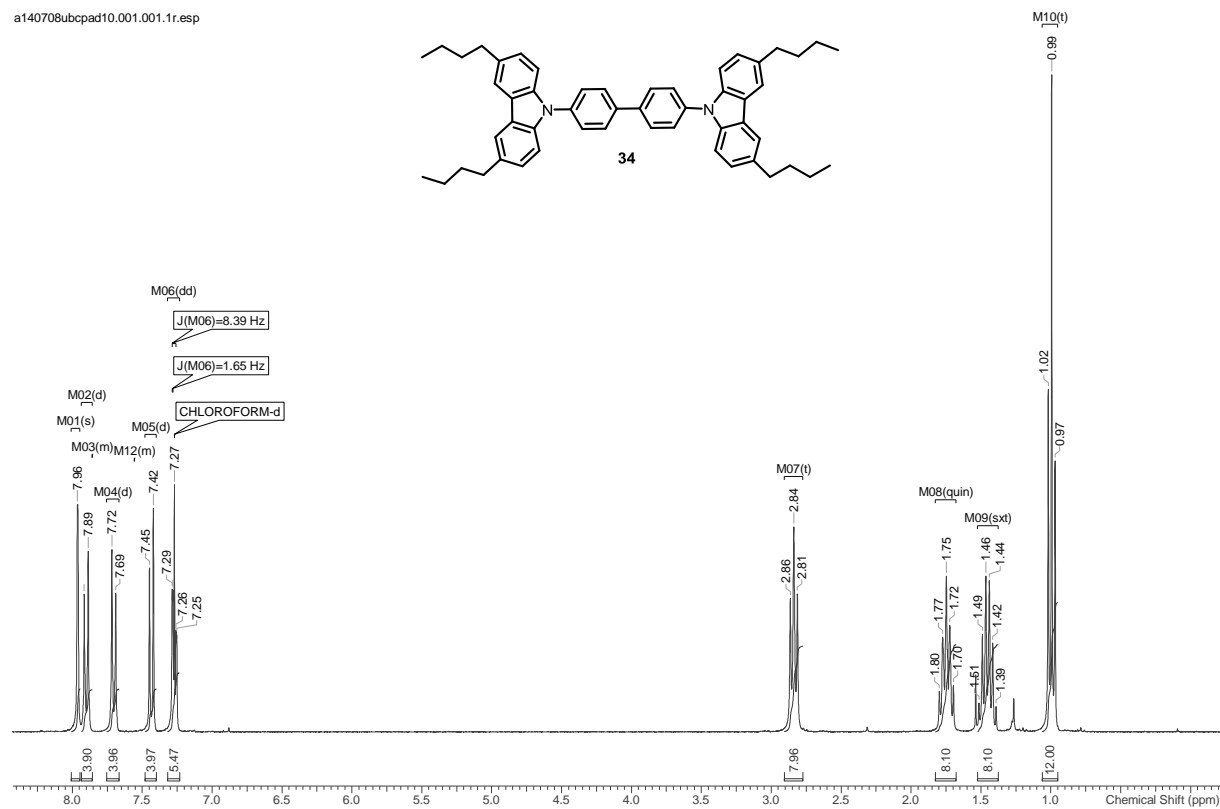
a140728ubcpad5g.001.001.1r.esp



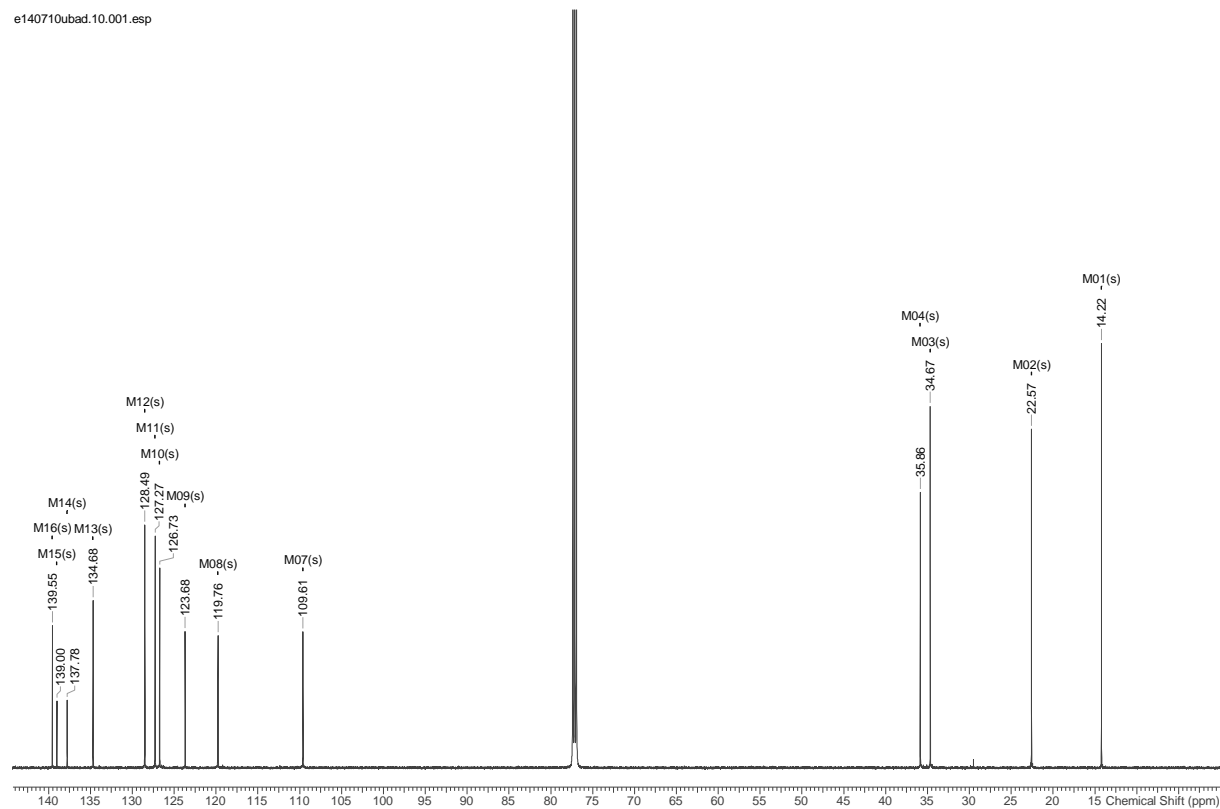
e140709ubad.5.001.esp



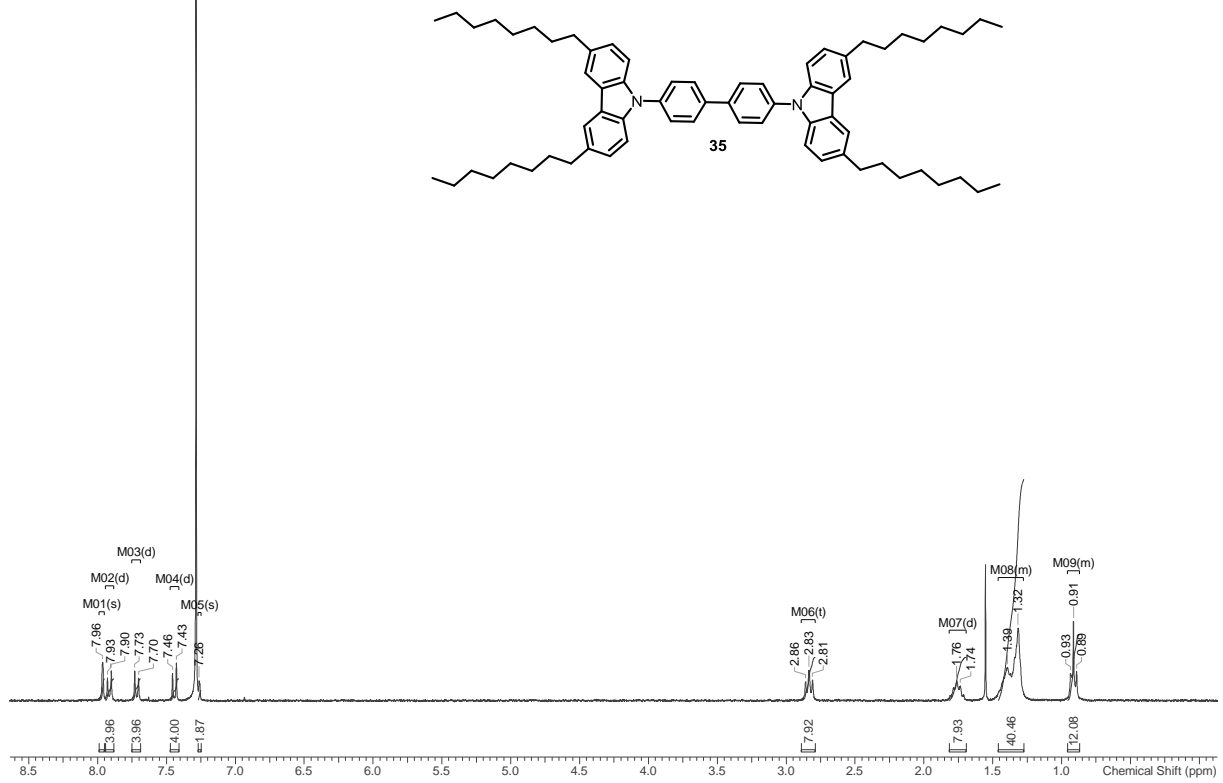
a140708ubcpad10.001.001.1r.esp



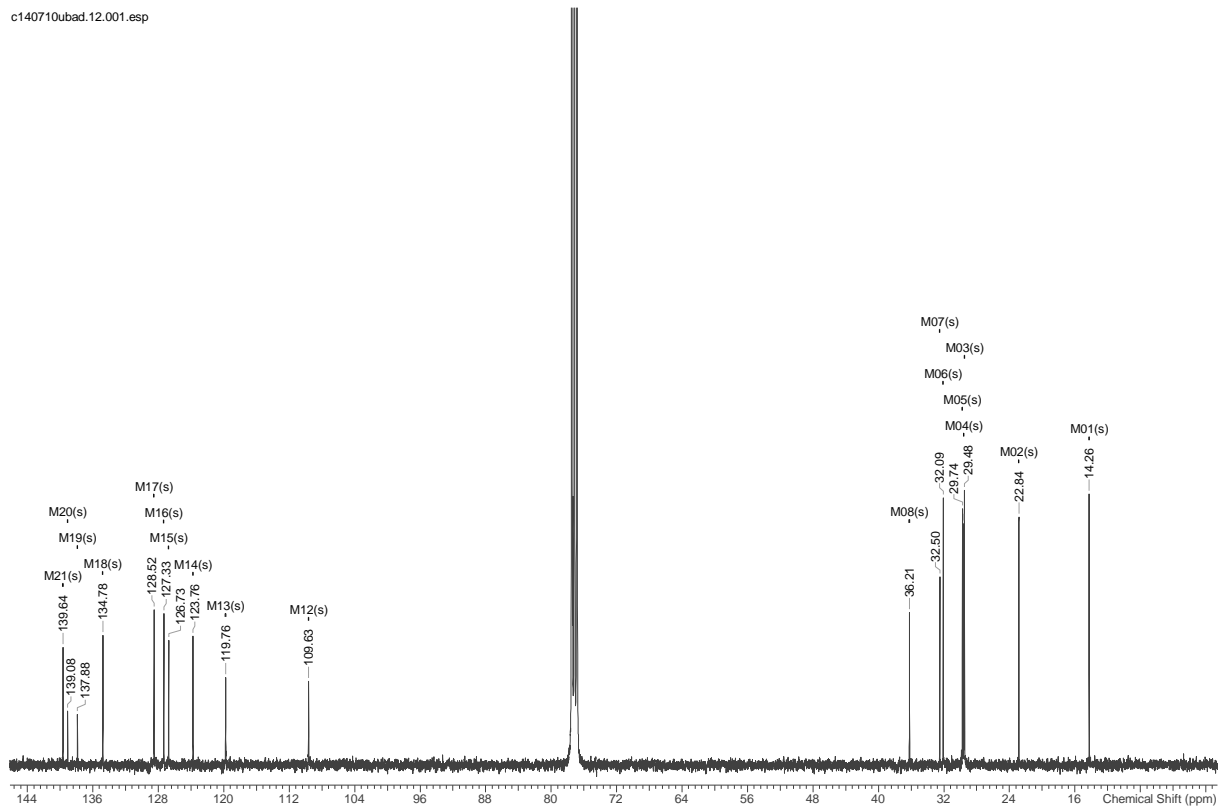
e140710ubad.10.001.esp



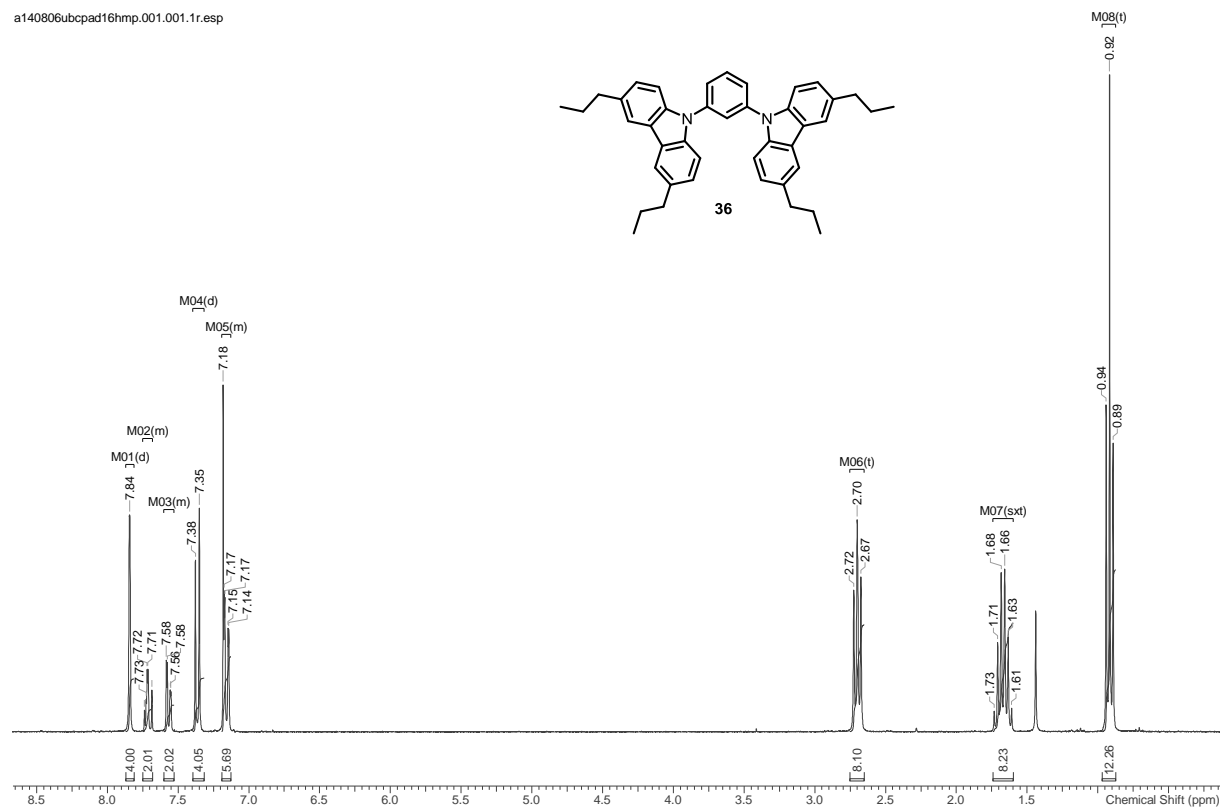
a140715ubcpad12b.001.001.1r.esp



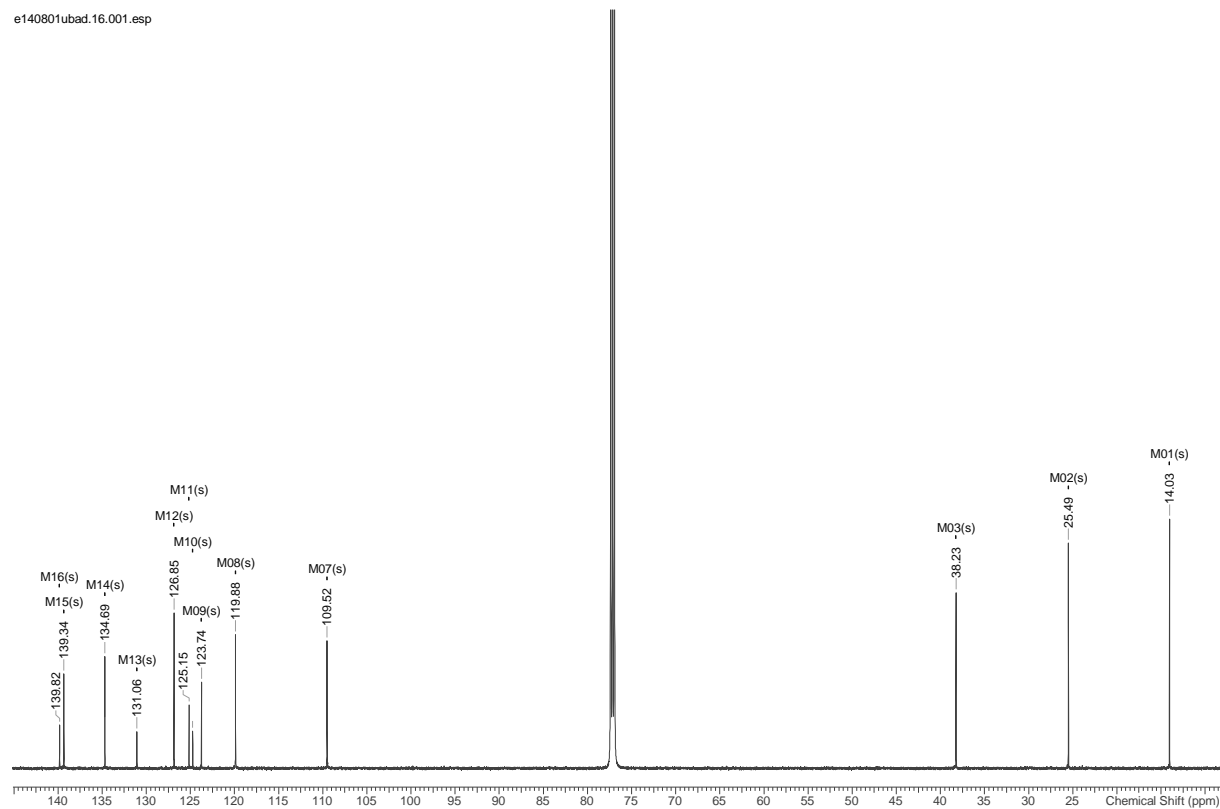
c140710ubad.12.001.esp



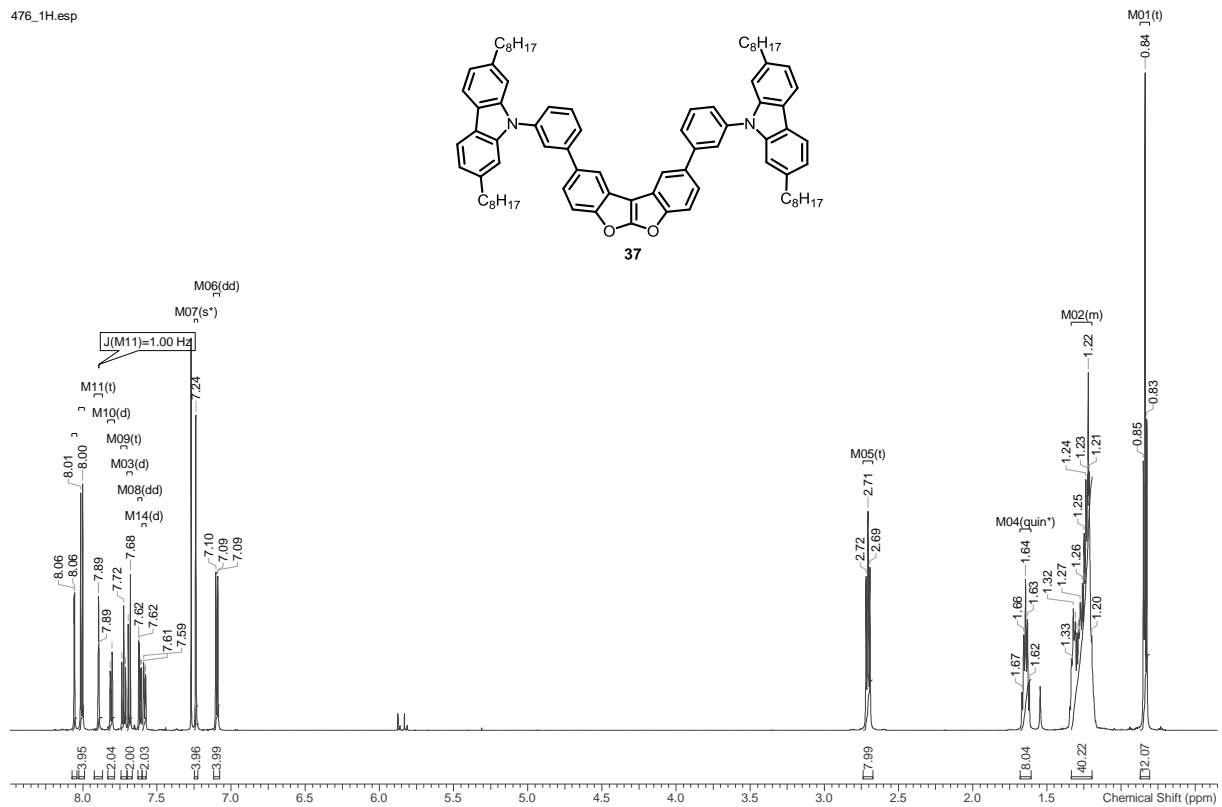
a140806ubcpad16hmp.001.001.1r.esp



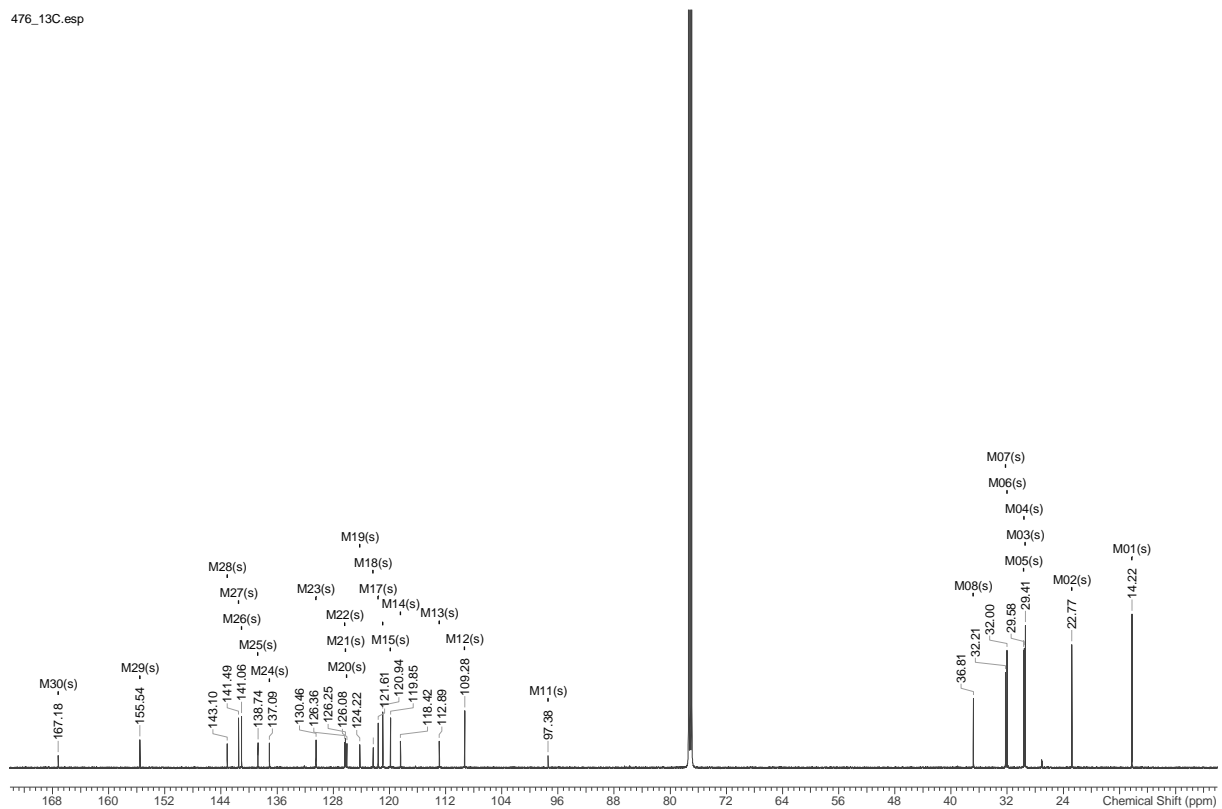
e140801ubad.16.001.esp



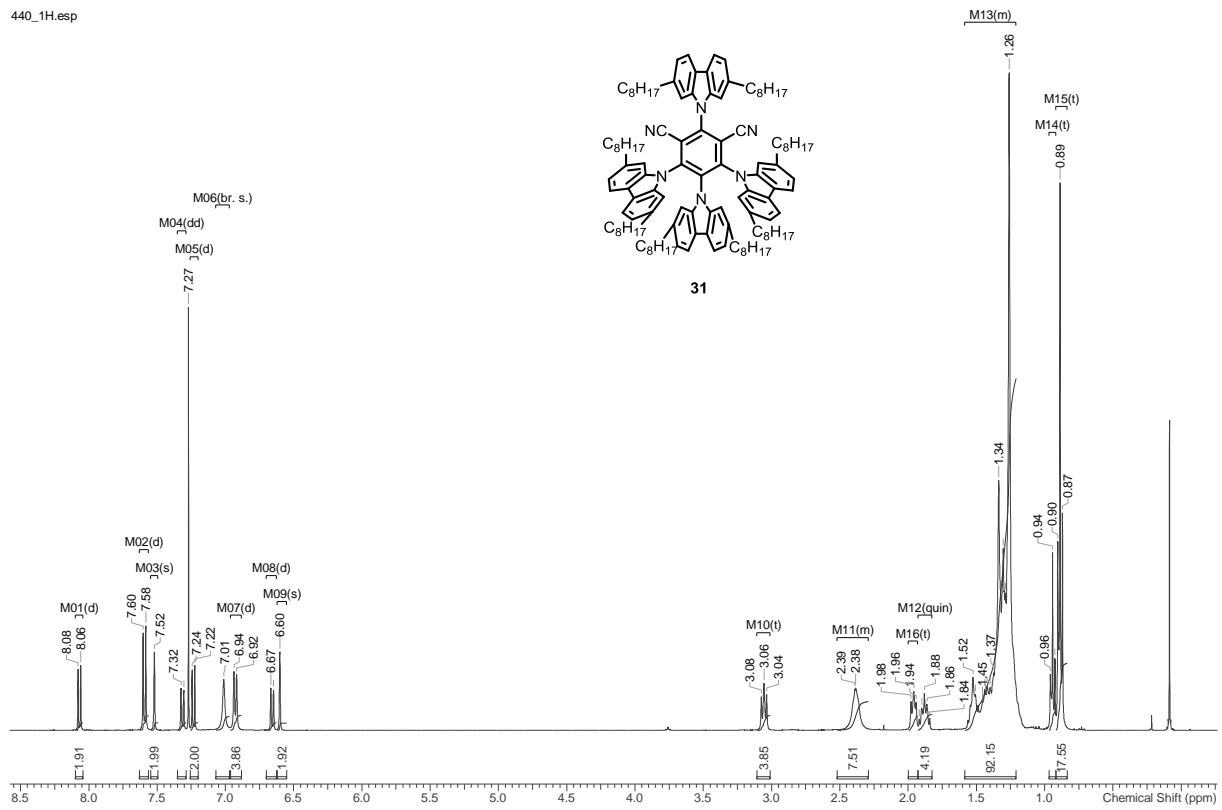
476_1H.esp



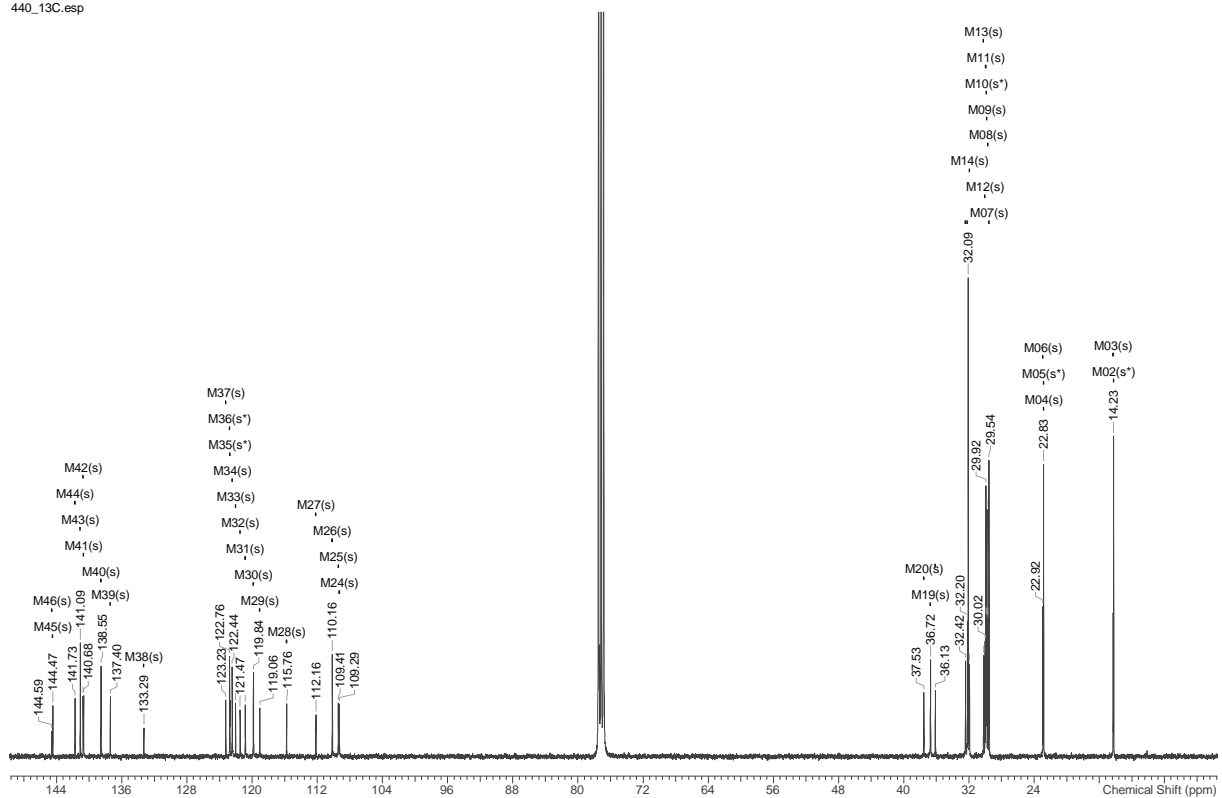
476_13C.esp



440_1H.esp



440_13C.esp



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit auf verschiedenste Art und Weise unterstützt haben.

Hierbei geht der Dank zuerst natürlich an meinen Doktorvater Professor Uwe Bunz, der mir ermöglicht hat an diesem spannenden Thema zu forschen und mich während der Arbeit jederzeit unterstützt, mir aber gleichzeitig auch großen Freiraum gelassen hat, meine eigenen Ideen umzusetzen.

Desweiteren tausend Dank an Dr. Manuel Hamburger, der mir fast vier Jahre lang bei jeder erdenklichen synthetische Fragestellung weitergeholfen hat.

Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei meinen „Kobalt“-Projektpartnern bedanken: Dr. Flavio Benedito, Dr. Christan Lennartz, Dr Ingo Münster und Dr. Ute Heinemeyer von der BASF SE. Vielen Dank für die Idee zum Thema, die hilfreichen Diskussionen und die zahlreichen Rechnungen und Messungen, sowie das Bauen der Dioden.

Many thanks also to M.Sc. Serpil Tekoglu and Bohui Wang for building the OLED-devices at the Innovation Lab GmbH.

Fabian Paulus möchte ich für das Bauen und Vermessen der Transistoren danken; Manuel Schaffroth für die Rechnungen.

Vielen Dank an Herrn Professor Markus Enders für die Überlassung der DSC für die Messung der Thermogramme.

Mein Dank gilt auch allen anderen Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang Dr. Frank Rominger und Sonja Pfrommer für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen. Außerdem Dr. Jürgen Gross und Mitarbeitern für die Massenspektren und die gemeinsame Inbetriebnahme der UHPLC-MS. Auch den Mitarbeitern der NMR-Abteilung sowie den Feinmechanikern, Elektrikern und Schlossern danke ich herzlichst.

Darüber hinaus möchte ich mich bei der Studienstiftung des deutschen Volkes für die großzügige finanzielle Unterstützung während der Doktorarbeit bedanken.

Kerstin Brödner danke ich vielmals für die synthetische Unterstützung und den häufigen Verzicht auf die SWR3-Morningshow.

Kerstin Windisch möchte ich für die zuverlässige Erledigung aller organisatorischen Dinge danken.

Außerdem ein großes Dankeschön an meine Korrekturleser Korwin Schelkle, Sebastian Menning, Jan Freudenberg, Andreas Kretzschmar und Florian Geyer.

Thimon Schwäbel danke ich dafür, dass er die Ulbrichtkugel in Gang gebracht hat und damit die Arbeit für alle AK-Mitglieder erleichtert hat.

Meinen Forschungspraktikantinnen Miriam Dietrich, Thien-Ly Dihn und Silke Koser, sowie meinem Forschungspraktikanten und Masteranden Andreas Kretzschmar und meiner Bachelorette Desiree

Adamczak möchte ich für die tatkräftige synthetische Unterstützung und ca. eine Million gemessene Schmelzpunkte danken.

Außerdem möchte ich mich beim gesamten AK Bunz für eine unglaubliche Zeit bedanken. Insbesondere gilt dies für Sebastian Menning, Thimon Schwäbel, Jens Engelhart, Philipp Biegger, Malte Jesper, Korwin Schelkle, Martin Petzoldt, Michael Porz, Dominic Mäker und Jonny Bryant. Dank der zahllosen (Weihnachts-)Feiern, Grillabende, Feierabendbiere, Fussballturniere, Karaokeabende und vor allem Skifahrten mit euch, war die Doktorarbeit der beste Teil meines Studiums!

Nicht vergessen möchte ich an dieser Stelle auch meinen Chemielehrer Heribert Gerhard, ohne den ich vermutlich dieses Fach nie studiert hätte.

Last but not least möchte ich meiner Familie danken, die mich durch mein gesamtes Studium hindurch moralisch und finanziell unterstützt hat und ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Neue Materialien für organische Leuchtdioden: Synthese, Charakterisierung und Anwendung*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, 10. Dezember 2014

Unterschrift