

**SYNTHESE, UNTERSUCHUNG UND ANWENDUNG
NEUARTIGER FLUOROPHORE FÜR ORGANISCHE
LEUCHTDIODEN UND SENSORIK**

von

Andreas Kretzschmar

Inaugural-Dissertation

Heidelberg

2017

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Andreas Kretzschmar, M. Sc.
aus Heppenheim

März 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2017

Synthese, Untersuchung und Anwendung neuartiger Fluorophore für organische Leuchtdioden und Sensorik

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

Meinen Eltern gewidmet

Teile dieser Arbeit entstanden im Rahmen des Forschungsprojektes KOBALT (Kosteneffiziente OLED-Bauelemente für Anwendungen im Lichtmarkt), gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung mit BASF SE, Ludwigshafen, als Projektpartner.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

A. Kretzschmar, C. Patze, S. T. Schwaebel and U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 9126–9131.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzzusammenfassung	VII
Short summary	VIII
1 Einleitung	9
2 Kenntnisstand	10
2.1 Geschichtliche Entwicklung organischer Leuchtdioden (OLEDs).....	10
2.2 Aufbau und Funktionsweise organischer Leuchtdioden.....	10
2.2.1 Rekombination und Lichtemission in OLEDs.....	13
2.2.2 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)	14
2.2.3 Stand blauer TADF-Emitter	15
2.3 Voraussetzungen und Moleküldesign für TADF-Emitter	17
2.4 Strategie zur Entwicklung neuer TADF-Materialien und Strukturauswahl	20
2.5 Distyrylbenzole.....	22
2.6 Distyrylbenzole in der Sensorik	23
3 Zielsetzung	26
4 Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 TADF-Materialien: Variationen des Akzeptors.....	27
4.1.1 Synthesen der Variationen am Akzeptor	27
4.1.2 Spektroskopische Eigenschaften der Variationen am Akzeptor	32
4.2 TADF-Materialien: Variationen des Donors	43
4.2.1 Synthesen der Variationen am Donor	43
4.2.2 Spektroskopische Eigenschaften der Variationen am Donor.....	50
4.3 Distyrylbenzole mit intramolekularen Wechselwirkungen	72
4.3.1 Synthesen der Distyrylbenzole.....	73
4.3.2 Spektroskopische Untersuchung Distyrylbenzole und Sensorik	88
5 Zusammenfassung und Ausblick	108
5.1 TADF-Materialien: Variation des Akzeptorsystems.....	108
5.2 TADF-Materialien: Variation des Donorsystems	110
5.3 TADF-Materialien: Ausblick.....	113
5.4 Distyrylbenzole: Zusammenfassung.....	114
5.5 Distyrylbenzole: Ausblick.....	116
6 Experimenteller Teil/ Experimental section	118
6.1 General Remarks	118
6.2 Synthesen	122

7	Literaturverzeichnis	200
8	Anhang.....	205
8.1	NMR-Spektren neuer Verbindungen	205
8.2	Absorptions- und Emissionsspektren	274
8.3	Cyclovoltammogramme.....	290
8.4	Thermogravimetrische Analysen	292
9	Danksagung	294
10	Eidesstattliche Versicherung	296

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
Abs	Absorption
Ac	Acetyl
Alox	Aluminiumoxid
APCI	engl.: atmospheric pressure chemical ionization (chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
calc.	engl.: calculated (berechnet)
CBP	4,4'-Bis(9-carbazolyl)biphenyl
cd	Candela
CIE	franz.: Commission internationale de l'éclairage (Internationalen Beleuchtungskommission)
conc.	engl.: concentrated (konzentriert)
CV	Cyclovoltammetrie
Cz	Carbazol(y)
d	Tag(e)
DART	engl.: direct analysis in real time (direkte Analyse in Echtzeit)
dba	dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	engl.: density functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
d.h.	das heißt
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSB	Distyrylbenzol
E	Energie
EA	engl.: ethyl acetate (Essigsäureethylester)
EI	engl.: electron ionization (Elektronenstoßionisation)
EL	engl.: emitting layer (Emitterschicht)
Em	Emission
eq.	Engl.: equivalents (Äquivalente)

EQE	engl.: external quantum efficiency (externe Quanteneffizienz)
ESI	engl.: electrospray ionization (Elektronenspray-Ionisation)
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	latein.: et alii (und andere)
etc.	latein.: et cetera (die übrigen)
ETL	engl.: electron transport layer (Elektronen-leitende Schicht)
eV	Elektronenvolt
EWG	engl.: electron withdrawing group (elektronenziehende Gruppe)
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
Gew.	Gewicht
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden(n)
Hex	Hexyl
HOMO	engl.: highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	engl.: high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HR-MS	engl.: high resolution mass spectrometry (hochauflösende Massenspektrometrie)
HTL	engl.: hole transport layer (Löcher-leitende Schicht)
Hz	Hertz
$I_{\text{ges}}/I_d/I_v$	Intensität der gesamten/direkten/verzögerten Fluoreszenz
ICT	engl.: intramolecular charge transfer (intramolekularer Ladungstransfer)
IR	infrarot
ISC	engl.: intersystem crossing (Singulett-Triplett-Übergang)
ITO	engl.: indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Liter
LCD	engl.: liquid crystal display (Flüssigkristallanzeige)
LED	engl.: light emitting diode (Licht emittierende Diode)
lm	Lumen
LUMO	engl.: lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Meter
m	meta

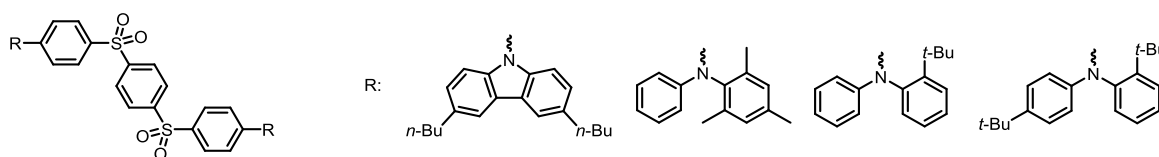
MALDI	engl.: matrix-assisted laser desorption/ionization (Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minute(n)
Mio.	Million(en)
mp	engl.: melting point (Schmelzpunkt)
Mrd.	Milliarde(n)
MS	engl.: mass spectrometry (Massenspektrometrie)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	engl.: nuclear magnetic resonance (Kernresonanzspektroskopie)
<i>o</i>	ortho
OLED	engl.: organic light emitting diode (organische Licht emittierende Diode)
<i>p</i>	para
PE	Petrolether
PEDOT:PSS	Poly-3,4-ethylendioxythiophen : Polystyrolsulfonat
PESA	engl.: photoelectron spectroscopy on air (Photoelektronenspektroskopie an Luft)
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	engl.: parts per million (Millionstel)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylen-vinylen)
Pr	Propyl
PYD2	2,6-Di(carbazol-9-yl)pyridin
POLED	phosphorescent organic light emitting diode (phosphoreszente organische Licht emittierende Diode)
QY	engl.: quantum yield (Quantenausbeute)
R	Rest
R _A	Akzeptor(molekül)
R _D	Donor(molekül)
RISC	engl.: reverse intersystem crossing (Triplett-Singulett-Übergang)
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁	erster angeregter Singulett-Zustand
S/cm	Siemens pro Zentimeter
SF	engl.: singlet fission (Singulett-Teilung)

t	Zeit
$t_{1/2,v}$	Halbwertszeit der verzögerten Fluoreszenz
T	Temperatur
T_1	erster angeregter Triplett-Zustand
TADF	engl.: thermally activated delayed fluorescence (thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz)
TBPI	1,3,5-Tris(2- <i>N</i> -phenylbenzimidazolyl)benzol
TEA	Triethylamin
TFA	engl.: trifluoroacetic acid (Trifluoressigsäure)
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl
TTA	engl.: triplet-triplet-annihilation (Triplett-Triplett-Annihilation)
u.a.	unter anderem
UPLC	engl.: ultra high performance liquid chromatography (Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatographie)
UV	ultraviolett
vgl.	Vergleiche
V	Volt
W	Watt
z.B.	zum Beispiel
° C	Grad Celsius
\$	Dollar
λ	Wellenlänge [nm]
ν	Frequenz [cm^{-1}]
Φ	Quantenausbeute [%]
σ	chemische Verschiebung [ppm]

Vorsätze für Maßeinheiten: G (Giga, 10^9), M (Mega, 10^6), k (Kilo, 10^3), m (Milli, 10^{-3}), μ (Mikro, 10^{-6}), n (Nano, 10^{-9})

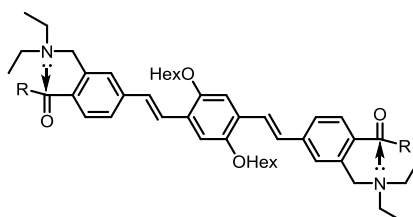
Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im ersten Teil mit der Synthese, Charakterisierung und Anwendung neuartiger TADF-Emittermaterialien zur Optimierung der Quantenausbeute und der Effizienz des Triplett-Singulett-Übergangs. Auf Grundlage von Diphenylsulfonen wurden zunächst durch zeiteffiziente Synthesen zahlreiche Akzeptorstrukturen mit systematischen Variationen hergestellt und mit Carbazol als Donor in Lösung spektroskopisch untersucht. Im zweiten Schritt wurden die Donoren durch bekannte und neu entwickelte ausgetauscht, um die Quantenausbeuten zu erhöhen und die Lebenszeiten angeregter Zustände zu senken sowie eine Prozessierung aus Lösung zu ermöglichen. Dies gelang durch sterische Verdrehung der aromatischen Ringe der Diphenyleinheit. Die hier gezeigten Moleküle wurden in Lösung und im Film detailliert spektroskopisch und energetisch untersucht und in ausreichender Menge hergestellt, sodass sie durch Kooperationspartner als Emitter in OLEDs verwendet wurden.



Mit Quantenausbeuten von ungefähr 80 % sowohl in Lösung als auch im Film lagen die entwickelten Materialien unter den besten bekannten blauen TADF-Emittern.

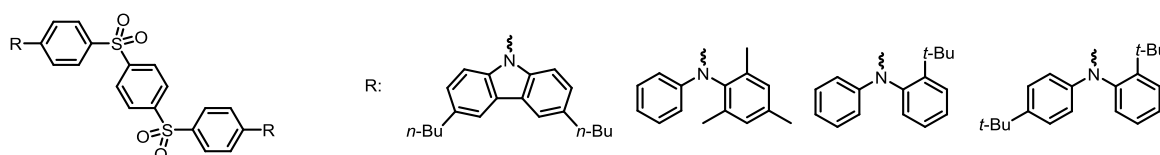
Im Rahmen des zweiten Teils der Arbeit wurden Distyrylbenzole entwickelt, die intramolekulare Wechselwirkungen zwischen einer (Diethylamino)methylen-Seitenkette sowie einer Carbonylgruppe aufweisen.



Zahlreiche Derivate mit diesem Substitutionsmuster konnten synthetisiert und die Veränderung der Fluoreszenz bei Aufhebung der beschriebenen Wechselwirkung durch Säure gezeigt werden, was eine Verwendung als Sensoren ermöglicht. Mit Nitril- und Sulfonresten konnte das Konzept auf weitere Substituenten mit polarisierten Mehrfachbindungen, jedoch ohne Carbonylgruppen, ausgeweitet werden.

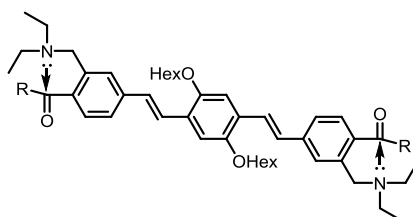
Short summary

The first part this work focused on the synthesis, characterisation and application of new TADF-emitter materials with optimised quantum yields and efficiency of the triplet-singlet-conversion. Different acceptor structures based on diphenylsulfon-derivatives were obtained by time-efficient syntheses. With carbazole as a donor moiety they were first characterised spectroscopically in solution. In a second step the donor structures were replaced by known and newly developed ones to increase quantum yield, lower lifetimes of excited states and enable solution processing. Key to success was the introduction of a sterical torsion of the phenylene substituents of the diphenylamino moiety. The depicted structures were analysed in solution and in film in detail with respect to spectroscopical and energetical properties. The substances were synthesised in sufficient amounts for OLED construction by cooperation partners.



With quantum yield of around 80 %, either in solution or in films, the novel materials were among the best known blue TADF-emitters.

In the second part of this work distyrylbenzenes displaying intramolecular interactions between a (diethylamino)methylene-sidechain and a carbonyl substituent were developed.



A large number of derivatives with this substitution pattern were obtained and the change in fluorescence by suppression of the interaction after protonation by acid was shown facilitating a use as sensor materials. With nitril- and sulfon-bearing groups the concept could be expanded to other substituents with polarized multiple bonds.

1 Einleitung

Ein wesentlicher Anteil des künstlichen Lichts wird bis heute durch klassische Glühlampen erzeugt, die mit einem Wirkungsgrad von nur ca. 5 % zu den ineffizientesten elektrischen Geräten gehören. Leuchtstoffröhren ermöglichen eine Effizienz von bis zu 20 %, enthalten jedoch das ökologisch hochproblematische Quecksilber. Mit Leuchtdioden (LEDs) konnten bereits doppelt so hohe Wirkungsgrade erreicht werden.^[1]

Die nächste Generation der Lichttechnik stellen *organische* Leuchtdioden (OLEDs) dar, welche aus größtenteils organischen Schichten bestehen und damit in ihrer Größe theoretisch unbeschränkt sind. Da die Schichten auf fast beliebigen Substraten aufgebracht werden können und die Schichtdicken nur wenige hundert Nanometer betragen, ermöglicht diese Technologie die Herstellung extrem dünner (< 1 mm), flexibler und sogar durchsichtiger Lichtquellen, was mit LEDs nicht umsetzbar ist.^[2] Gleichzeitig sind hohe Wirkungsgrade möglich, die bislang nur mit LEDs erreichbar sind.

Bereits heute sind zahlreiche kommerzielle Produkte auf dem Markt, die OLEDs einsetzen, vorwiegend in Displays für Smartphones, Monitore oder Fernseher. Zukünftig könnten faltbare OLEDs, flächige Raumbelichtungen oder durchsichtige Displays hergestellt werden (Abbildung 1).



Abbildung 1: Anwendungen von OLEDs: Rechts: Smartphone von Samsung mit OLED-Display, mitte: Flexibles OLED-Panel von LG Electronics, rechts: Designstudie „transparente OLED-Fenster“ von OSRAM.¹

Neben den zahlreichen Vorteilen liegt ein entscheidendes Problem der OLED-Technologie aktuell noch in der geringen Haltbarkeit. Ein weiterer Nachteil ist die relativ teure Herstellung vor allem großer OLED-Bauteile. Durch Flüssigphasen-Prozessierung der Schichten als Alternative zur aufwändigen Gasphasenprozessierung ist hier aber in der nahen Zukunft eine deutlich bessere Kosteneffizienz zu erwarten. Bereits in den nächsten Jahren wird für OLEDs ein Marktvolumen im Bereich von 20 Mrd. \$ erwartet, weshalb die Forschungsanstrengungen zur Lösung der benannten Probleme weiter intensiviert werden.^[3]

¹ Verwendung gemeinfreier Bilder ohne Angabe von Quellen.

2 Kenntnisstand

2.1 Geschichtliche Entwicklung organischer Leuchtdioden (OLEDs)

Bereits 1936 wurde der Effekt der Elektrolumineszenz, d.h. der Aussendung elektromagnetischer Strahlung durch Anlegen eines elektrischen Potentials, durch Georges Destriau entdeckt. Er konnte eine Lichtemission einer Zinksulfid/Kupfer-Legierung unter Einwirkung elektrischer Felder nachweisen.^[4] Auch in den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche weitere Materialien entdeckt, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Auf Grund der hohen Spannungen, die nötig waren, gab es lange keine kommerzielle Nutzung. Erst in den 1960er Jahren wurde mit der Entwicklung der LED eine Anwendung gefunden, die den Durchbruch in den Massenmarkt erreichte. Heute beläuft sich das Marktvolumen dieser Technologie auf rund 50 Mrd. \$ bei weiterhin starkem Wachstum und hat sich als Lichtquelle für Displays weitgehend durchgesetzt.^[5]

Die schlechte elektrische Leitfähigkeit organischer Materialien verhinderte lange Zeit deren Einsatz in kommerziellen elektrolumineszenten Bauteilen. Auch auf diesem Forschungsgebiet konnte nur durch Spannungen von mehreren hundert Volt eine Lumineszenz beobachtet werden, so z.B. durch Verwendung von Anthracen.^[6] Eine deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit gelang durch die Verwendung von Polymeren an Stelle kleiner Moleküle. So konnten R. H. Partridge *et al.* 1976 erstmals elektrisch hervorgerufene Lumineszenz an Polymerfilmen veröffentlichen.^[7] Das erste Bauteil, dessen Aufbau prinzipiell dem moderner OLEDs entspricht, konnten C. W. Tang und S. Van Slyke 1987 vorstellen.^[8] Sie bauten eine Diode mit getrennten Schichten für den Transport negativer (Elektronen) und positiver (Löcher) Ladungen, wodurch die Rekombination und die daraus resultierende Lichtemission in der Mitte der Schichtstapel auftraten. Damit konnten sie die Betriebsspannung auf wenige Volt senken, was eine intensive Forschungstätigkeit auslöste.

2.2 Aufbau und Funktionsweise organischer Leuchtdioden

Der typische Aufbau einer einfachen OLED ist in Abbildung 2 dargestellt. Auf ein Substrat, meist aus Glas oder Kunststoff, werden nacheinander durch Aufdampfen oder Aufbringen aus Lösung die verschiedenen Schichten aufgebracht, die eine Dicke zwischen wenigen und ca. 100 nm aufweisen.



Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer OLED (h^+ : engl.: hole, positive Ladungsträger; e^- : engl.: electron, negative Ladungsträger).

Da das Licht auf einer Seite des Schichtstapels ausgekoppelt werden muss, wird als Anode meist Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide, ITO) verwendet, das im sichtbaren Wellenlängenbereich eine mit Glas vergleichbare Transmission aufweist.^[9] Auf die Anode folgt die Lochtransportschicht (engl.: hole transport layer, HTL), die aus einem organischen Material besteht und die positiven Ladungen von der Anode zur darüberliegenden Schicht, der Emitterschicht (engl.: emitting layer, EL), leiten soll. Diese enthält meist eine Mischung des Farbstoffs (meist unter 10 %) mit einem Matrixmaterial. Die Elektronen wandern von der Metallkathode durch die Elektronentransportschicht (engl.: electron transport layer, ETL) zur Emitterschicht. Hier findet die Rekombination positiver und negativer Ladungen zu sogenannten Exzitonen statt.

Beim Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode werden die Ladungsträger von den Elektroden in die Ladungstransportschichten injiziert. An der Anode wird aus einem Molekül der Lochleiterschicht ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) auf die Elektrode übertragen. Das so gebildete Radikalkation wird als „Loch“ bezeichnet. An der Kathode geschieht der Vorgang entgegengesetzt: Aus dem Metall wird ein Elektron in das niedrigste freie Molekülorbital (LUMO) der Elektronentransportschicht injiziert, wodurch das organische Molekül zum Radikalanion reduziert wird. Da die Austrittsenergien der verwendeten Metalle im Bereich von 3,0 eV (Calcium) bis 4,3 eV (Aluminium) liegen und damit deutlich niedriger als die LUMOs möglicher Halbleitermaterialien, kann diese Energiebarriere χ_e (s. Abbildung 3) nur durch Anlegen einer Spannung überwunden werden. Um die Betriebsspannung der OLED möglichst gering zu halten, ist es das Ziel, diese Barriere so weit wie möglich zu senken. Dies gelingt durch die Verwendung von dünnen Schichten, sogenannter Elektroneninjektionsschichten wie z.B. Lithiumfluorid.

Gleiches gilt für die Lochinjektion an der Anode: Die Austrittsarbeit von ITO liegt mit 4,4 - 4,9 eV über den HOMOs gängiger Lochtransportmaterialien. So ändert sie sich beispielsweise bei der Verwendung von positiv dotiertem Poly(3,4-ethyldioxythiophen) und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) auf 5,2 eV, was die Lochinjektion wesentlich erleichtert.^[10]

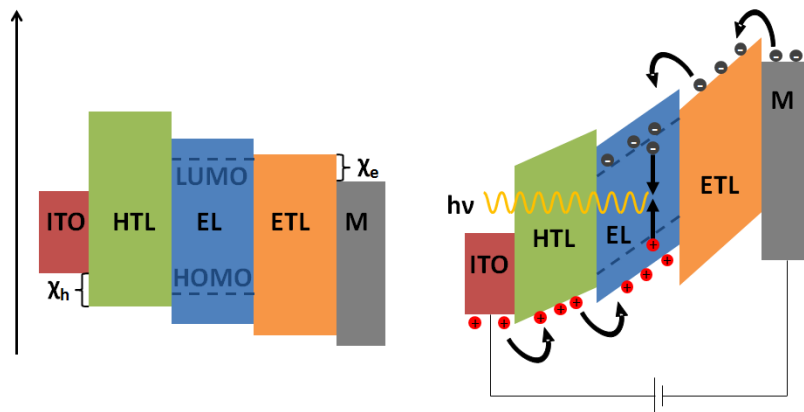


Abbildung 3: Links: Energiediagramm einer OLED. χ_h ist die Energiebarriere für die Injektion von Löchern; χ_e ist diejenige für Elektronen; ITO: Indiumzinnoxid; HTL: Lochtransportmaterial; EL: Emitterschicht; ETL: Elektronentransportmaterial; M: Metallkathode.

Die Grenzorbitale organischer Halbleitermoleküle bilden nicht wie Metalle in LEDs gemeinsame Leitungsbande, sondern sind als einzelne Energieniveaus zu sehen. Der Ladungstransport in organischen Leiterschichten ist also ein Prozess sukzessiv aufeinanderfolgender Redoxreaktionen. Ein Elektron, das z.B. an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektronentransportmaterial in ein LUMO injiziert wurde, wird an ein in Richtung Anode benachbartes Molekül übertragen und reduziert dieses wiederum zu einem Radikalanion. Der Transport der Ladungen kann daher als thermisch aktivierter „Hüpfprozess“ verstanden werden. Durch die angelegte Spannung verschieben sich die energetische Lage der HOMOs bzw. LUMOs entsprechend der Stromrichtung (z.B. Erhöhung des HOMOs der Moleküle an der Kathode) sowie abhängig von der Entfernung zur Elektrode (Abbildung 3).

In der Emitterschicht treffen positive und negative Ladungen aufeinander. Die Rekombination beider Ladungsträgerarten beruht auf der Coulomb-Anziehung in Folge ihrer entgegengesetzten Ladungen und erzeugt ein Elektronen-Loch-Paar, ein sogenanntes Exziton. Durch den anfänglich großen Abstand der Ladungsträger ist auch die Wechselwirkung zunächst so gering, dass die möglichen Spinzustände des sich bildenden Exzitons – Singulett- und Triplettzustände – entartet sind. Da es sich bei letzteren um drei entartete Zustände handelt, liegt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Singulett-Exziton bildet, bei 25 %, während sich zu 75 % eines im Triplett-Zustand formiert. Die Möglichkeiten, diese angeregten Zustände in Lichtenergie umzuwandeln, hängen nun von den verwendeten Emittermaterialien ab und werden im Folgenden besprochen.

2.2.1 Rekombination und Lichtemission in OLEDs

Während angeregte Singulett-Zustände (z.B. S_1) nun unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand übergehen können, ist der strahlende Übergang aus einem Triplett-Zustand (z.B. T_1) in den Grundzustand (S_0) in rein fluoreszenten Emittlern spinverboten und findet praktisch nicht statt (Abbildung 4 links). Die Exzitonen in Triplett-Zuständen können nur durch strahlungslose Desaktivierung, z.B. über intermolekulare Stöße, in den Grundzustand relaxieren.^[11] Da also mindestens 75 % der Ladungsträger letztlich keine Emission hervorrufen, ist die externe Quantenausbeute (engl.: external quantum efficiency, EQE), auf theoretische 25 % begrenzt. Derartige Emittler werden als 1. Generation von OLED-Leuchtstoffen bezeichnet.

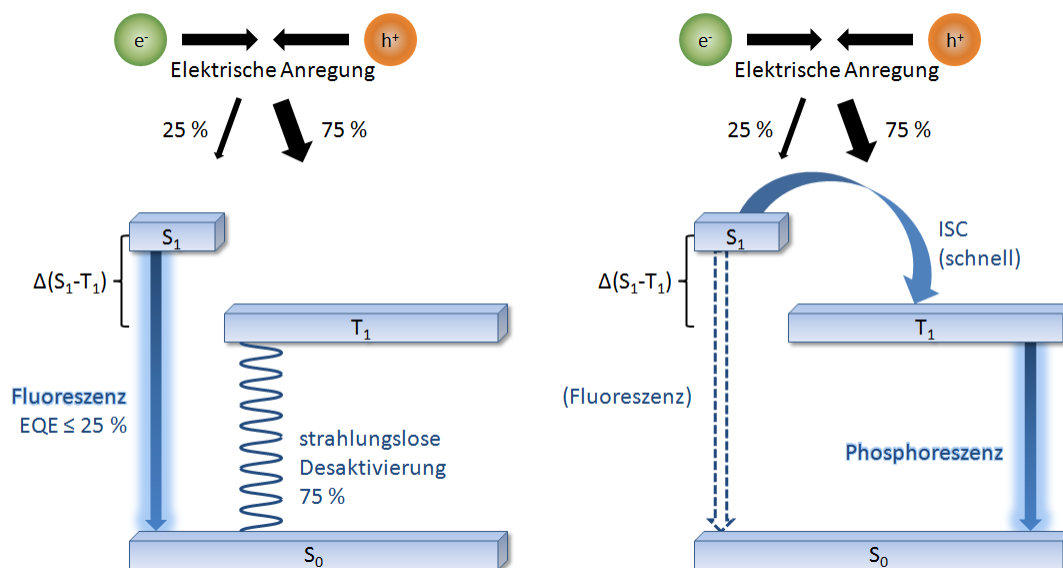


Abbildung 4: Relaxation von Exzitonen bei fluoreszenten Emittlern (links) und phosphoreszenten Emittlern (rechts).

Durch die Verwendung metallorganischer Komplexe als Emittler führen Schweratome wie z.B. Iridium, Ruthenium oder Palladium zu einer starken Spin-Bahn-Kopplung und damit zu einer Aufweichung des Spinverbots. Zum einen wird der $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang spinerlaubt und dadurch strahlend, zum anderen 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, Fluoreszenz tritt (fast) nicht mehr auf. Zwar können bei diesen Emittlern der 2. Generation theoretisch 100 % der Exzitonen für die Lichtausbeute genutzt werden, durch die hohe Lebensdauer der Triplett-Zustände von bis zu einigen Millisekunden (im Vergleich zu wenigen Nanosekunden bei Singulett-Zuständen) ist die Wahrscheinlichkeit für Quenchingprozesse wie statische Löschung oder Triplett-Triplett-Rekombination (engl.: triplet-triplet-annihilation, TTA) aber deutlich erhöht.

2.2.2 Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF)

Als dritte Generation von OLED-Emittern wurden durch C. Adachi *et al.* ein Konzept vorgestellt, bei dem der Abstand zwischen erstem angeregtem Singulett- und Triplett-Zustand $\Delta(S_1-T_1)$ möglichst minimiert wird. Während dieser bei normalen Fluoreszenzfarbstoffen bei 0,5 – 1,0 eV liegt, kann er durch geschicktes Moleküldesign auf 0,1 eV gesenkt werden.^[12] Durch die Umgebungswärme können Triplett-Exzitonen thermisch aktiviert werden, durch ein

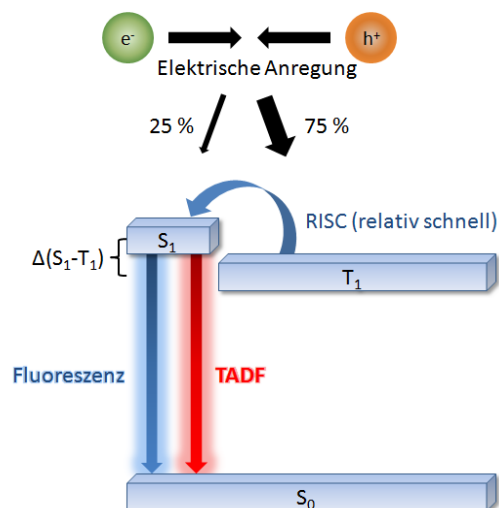


Abbildung 5: Relaxation von Exzitonen bei thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz.

umgekehrtes ISC (engl.: reverse intersystem crossing, RISC) in den S_1 -Zustand übergehen und von dort aus fluorescent relaxieren (Abbildung 5). Bereits 1961 konnte erstmals eine zeitlich verzögerte Fluoreszenz über Triplett-Zustände an Eosin nachgewiesen werden.^[13] Erst vor wenigen Jahren wurde mit einem Sn^{4+} -Porphyrinkomplex zum ersten Mal thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz als Elektrolumineszenz durch C. Adachi *et al.* demonstriert (Struktur 1, Abbildung 6).^[14] Seitdem wurden zahlreiche weitere, auch rein organische Strukturen erforscht, die ebenfalls TADF zeigen. Durch Optimierung des Moleküldesigns

konnten Substanzen entwickelt werden, die gleichzeitig ein schnelles RISC sowie hohe Quantenausbeuten besitzen.^[12] So konnten C. Adachi *et al.* Carbazolyl-Dicyanobenzol-Derivate zeigen, bei denen das HOMO fast ausschließlich auf den Carbazolgruppen, das LUMO auf dem Dicyanobenzolkern lokalisiert ist. Durch die sterische Überfrachtung mit bis zu vier Carbazolgruppen konnten hohe Quantenausbeuten von > 90 % sowie kurze Fluoreszenzlebenszeiten um 5 μs realisiert werden (Struktur 2, Abbildung 6).^[12]

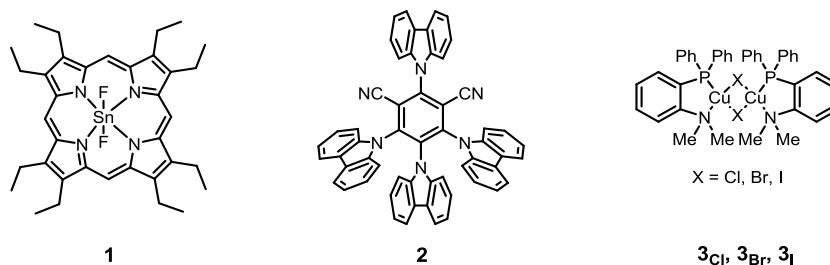


Abbildung 6: Links: Beispiel eines Porphyrin-basierten TADF-Emitters (1),^[14] mitte: Emitter mit Carbazol als Donor und Dicyanobenzol als Akzeptor (2),^[12] rechts: Struktur Kupfer-haltiger TADF-Emitter (3x).^[15]

H. Yersin *et al.* zeigten thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz mit vergleichbaren Werten an Kupfer(I)-Komplexen, bei denen das HOMO hauptsächlich auf dem Kupferkern und das LUMO auf dem Liganden lokalisiert ist (Struktur **3**, Abbildung 6).^[16,17] Hierbei wird der Schweratomeffekts durch metallorganische Komplexe ausgenutzt, der einen fast vollständigen Übergang der Triplett-Exzitonen in den ersten angeregten Singulett-Zustand ermöglicht. Die Verwendung von Kupfer vermeidet teure Metalle wie Iridium oder Platin.

2.2.3 Stand blauer TADF-Emitter

Fast alle TADF-Emitter, die zu Beginn der Arbeit bekannt waren, weisen eine Emission im grünen bis roten Bereich auf. Bis dahin erforschte TADF-Materialien, die im blauen Spektralbereich emittieren, besitzen zudem häufig einen Grünanteil, sodass die Farbe als Cyan oder Türkis wahrgenommen wird.^[12] Während für Lösungen meist das Maximum der Fluoreszenz in Nanometer angegeben wird, ist für OLEDs der visuelle menschliche Farbeindruck entscheidend. Dafür wurde das CIE-Normfarbsystem (CIE: franz.: Commission internationale de l'éclairage, Internationale Beleuchtungskommission) entwickelt. Durch Überlagerung dreier Lichtquellen (blau, grün, rot) ermittelten W. D. Wright (1928) und J. Guild (1931) mit Testpersonen die durchschnittliche Wahrnehmung zahlreicher Farben.^[18] Später wurde das System erweitert und optimiert, sodass jeder Farbe ein xy-Koordinatenpaar zugeordnet ist (s. Abbildung 7). Monochromatisches Licht mit einer Wellenlänge von 480 nm hat beispielsweise die Koordinaten $x = 0,08$ und $y = 0,18$ und wird als „Tiefblau“ wahrgenommen. Ein polychromatisches Spektrum kann aber identisch wahrgenommen werden, wenn sich die Intensitäten über alle Wellenlängen entsprechend der physiologischen Empfindlichkeit zu 480 nm mitteln. Weil OLEDs nie monochromatisch emittieren, erlaubt das CIE-System eine Einordnung, ob die Farbe für den Normalbetrachter beispielsweise als „Tiefblau“ oder „Türkis“ (also Blau mit einem grünen Anteil) gesehen wird. Der Punkt, an dem Licht als „weiß“ wahrgenommen wird, hat die Koordinaten $x = y = 0,33$ und wird als Weißpunkt bezeichnet.

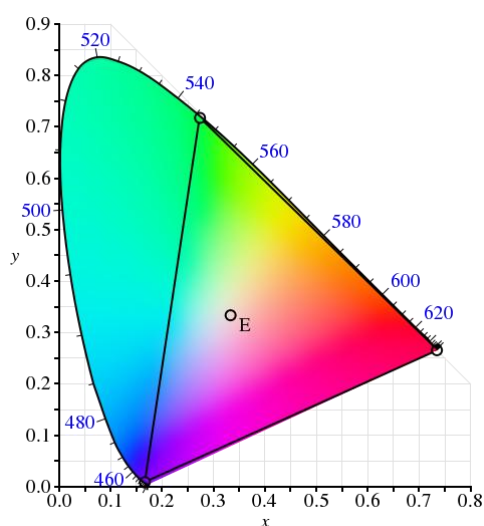


Abbildung 7: CIE-Farbraum, das Dreieck zeigt die 1931 verwendeten drei Strahler, E zeigt den Weißpunkt.

beispielsweise die Koordinaten $x = 0,08$ und $y = 0,18$ und wird als „Tiefblau“ wahrgenommen. Ein polychromatisches Spektrum kann aber identisch wahrgenommen werden, wenn sich die Intensitäten über alle Wellenlängen entsprechend der physiologischen Empfindlichkeit zu 480 nm mitteln. Weil OLEDs nie monochromatisch emittieren, erlaubt das CIE-System eine Einordnung, ob die Farbe für den Normalbetrachter beispielsweise als „Tiefblau“ oder „Türkis“ (also Blau mit einem grünen Anteil) gesehen wird. Der Punkt, an dem Licht als „weiß“ wahrgenommen wird, hat die Koordinaten $x = y = 0,33$ und wird als Weißpunkt bezeichnet.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren hauptsächlich zwei Klassen von organischen TADF-Materialien bekannt, die mit „reinem“ Blau (Himmelblau oder Tiefblau, $\lambda_{Em,max} \leq 480$ nm) emittieren. Zum einen konnten Adachi *et al.* zeigen, dass Dicyanobenzol, das mit zwei statt vier Carbazol-Donoren substituiert ist (Struktur **4**, Abbildung 8), ein Emissionsmaximum von 473 nm in Toluol aufwies. Allerdings war die Quantenausbeute mit 47 % (in Toluol) für ein Emittiermaterial niedrig.^[12]

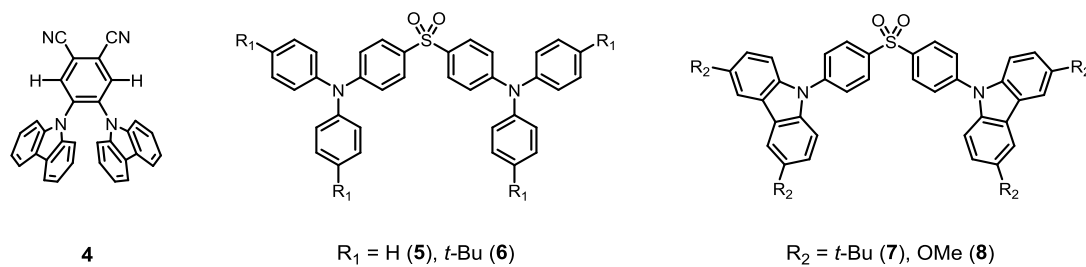


Abbildung 8: Emittier mit blauer Emission: links: Dicyanobenzol-basierte Emittier (**4**),^[12] mitte: Diphenylsulfon-Diphenylamin-basierte Emittier (**5** und **6**),^[19] rechts: Diphenylsulfon-Carbazol-basierte Emittier (**7** und **8**).^[19,20]

Die wichtigste Klasse blauer Leuchtstoffe, die TADF zeigen, war 2014 diejenige der Diphenylsulfone. Mit zwei (substituiertem) Diphenylamin oder Carbazol als Donoren waren bereits einige Strukturen bekannt, die anhand von Beispielen in Abbildung 8 (Strukturen **5** - **8**) dargestellt sind. Die Quantenausbeute war mit 69 % in Toluol mit *tert*-Butylresten am Carbazol (Material **7**) besonders hoch,^[19] während Methoxygruppen zu einer vergleichsweise kurzen Halbwertszeit der verzögerten Fluoreszenz von 93 μ s (in Toluol) führten.^[20] Alle bis zu diesem Zeitpunkt veröffentlichten blauen organischen Leuchtdioden, die auf organischen TADF-Materialien basierten, wurden durch Vakuumprozessierung hergestellt.

Zwar liefert das Aufdampfen aus Vakuum reine, homogene Schichten, ist allerdings teuer, da aufwändige Anlagen angeschafft werden müssen, ermöglicht keine kontinuierliche Prozessierung und stellt enorme Herausforderungen, wenn großflächige OLEDs hergestellt werden sollen. Alternativ kann die Emitterschicht aus Lösung aufgebracht werden, z.B. durch Rotationsbeschichtung, Rakeln oder auch Drucken. Im Unterschied zur Vakuumprozessierung können auch Materialien wie Polymere eingesetzt werden, die nicht verdampfbar sind. Zudem ist die Technik wesentlich günstiger, da man die Lösungen auch mit einfachsten Aufbauten auf Substrate aufbringen kann. Vor allem durch Druckverfahren lassen sich kontinuierlich fast beliebig große Schichten herstellen. Da die Oberflächen aber meist ungleichmäßiger sind als aufgedampfte Schichten, sind die Effizienz und Lebensdauern der OLEDs in der Regel geringer. Zudem ist das Aufbringen der Schichten übereinander auf Grund oft ähnlicher Löslichkeiten häufig herausfordernd.

Mit Verbindung **4** wurde eine der ersten blauen TADF-basierten OLEDs durch Flüssigprozessierung hergestellt und erreichte eine EQE von 8,1 %.^[21] Die CIE-Werte wurden allerdings nicht veröffentlicht, jedoch liegt die Farbe wohl noch im rein-blauen Bereich. 2015 entwickelten W. Huang *et al.* eine neue Akzeptorstruktur. Mit Trifluormethylbenzol als elektronenarmen Molekülteil und vier Carbazol-Donoren stellten sie Verbindung **9** (Abbildung 9) her.^[22] Indem sie Nitrilgruppen vermieden, die die Löslichkeit erheblich senken, konnten sie dieses Material auch aus Lösung prozessieren. Zwar lag die Farbe der Elektrolumineszenz der Bauteile mit CIE-Werten von $x = 0,17$ und $y = 0,18$ im tiefblauen Bereich, allerdings erreichte die EQE nur geringe 0,67 %. Mit einem fünften Carbazol-Substituenten (Struktur **10**) konnte dieser Wert auf 5,2 % gesteigert werden, jedoch entsprachen die CIE-Koordinaten von $x = 0,21$ und $y = 0,33$ mehr einer türkisen Leuchtfarbe (vgl. Abbildung 7).

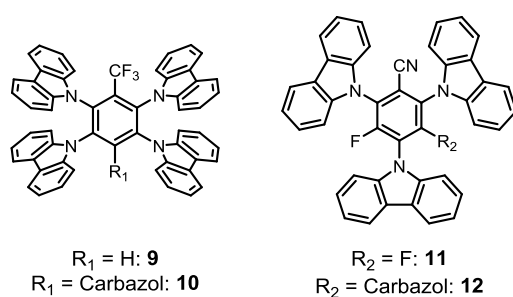


Abbildung 9: Links: Trifluormethylbenzol-basierte Emitter (**9** und **10**),^[22] mitte: Fluornitrilbenzol-basierte Emitter (**11** und **12**).^[23]

Im gleichen Jahr publizierten J. Y. Lee *et al.* zwei Emitter mit nur einer Nitrilgruppe am Akzeptor, die beide eine blaue Emission aufwiesen.^[23] Mit drei Carbazol-Donoren und zwei Fluoratomen (Struktur **11**, s. Abbildung 9) wurde eine externe Quantenausbeute von 17,8 % erreicht (CIE: $x = 0,16$, $y = 0,19$). Mit dem Austausch eines Fluoratoms durch Carbazol (Struktur **12**, s. Abbildung 9) wurden sogar 20,0 % EQE realisiert (CIE: $x = 0,16$, $y = 0,25$). Somit konnten erstmals mit TADF-Emittern flüssigprozessiert blaue OLEDs mit guten Effizienzen hergestellt werden. Eine Übersicht aller bekannten TADF-Emitter findet sich in einem 2017 erschienen Review.^[24]

2.3 Voraussetzungen und Moleküldesign für TADF-Emitter

Um als (blaue) TADF-Emittermaterialien einsetzbar zu sein, müssen Substanzen zahlreiche Eigenschaften erfüllen. Diese korrelieren mit den Eigenschaften der OLED und erlauben Rückschlüsse auf die notwendige molekulare Struktur. Um potentielle neue Emitter-substanzen beurteilen zu können, wäre der Bau von OLEDs mit jedem viel zu zeitaufwändig.

Außerdem lässt sich nicht einfach beurteilen, ob schlechte Effizienzen des Bauteils aus einem Material resultieren, das als Emitter nicht geeignet ist, oder z.B. aus einer schlechten Abstimmung der Schichten bzw. der energetischen Lage ihrer Grenzorbitale aufeinander. Daher müssen stets erst Messungen am Material erfolgen, bevor es in einer OLED verwendet werden kann.

- **Der HOMO-LUMO-Abstand muss ca. 2,50 – 3,00 eV betragen** (blaues Licht einer Wellenlänge von 450 nm entspricht z.B. 2,76 eV, 490 nm \cong 2,53 eV). Um einen signifikanten Grünanteil zu vermeiden, muss der Abstand über ca. 2,58 eV bzw. das Emissionsmaximum unter ca. 480 nm liegen.
- **Das Material muss eine hohe externe Quanteneffizienz (EQE) in der OLED ermöglichen.** Darunter versteht man die Menge an Photonen, die aus der OLED ausgekoppelt werden im Vergleich zur Zahl der eingetragenen Ladungsträger. Diese korreliert mit der internen Quanteneffizienz, die angibt, wie viele Ladungsträgerpaare in Photonen umgewandelt werden, die allerdings nicht direkt messbar ist. Da ein gewisser Anteil an Photonen durch Streuung oder Reflexion nicht ausgekoppelt wird, liegt die externe Effizienz stets niedriger. Die interne Effizienz wird wiederum wesentlich davon beeinflusst, wie viele Exzitonen im Emittermaterial strahlend oder nicht-strahlend relaxieren. Diese Eigenschaft lässt sich als Photolumineszenz-Quantenausbeute (Φ) bereits im Material untersuchen. Dazu ist ein unpolares Lösungsmittel wie Toluol besonders gut geeignet, da es die energetischen Zustände im Molekül nur wenig beeinflusst.
- **Der Abstand zwischen dem jeweils ersten angeregten Triplett- und Singulett-Zustand muss niedrig genug sein, um ein RISC zu ermöglichen.** Zwar wird eine Minimierung dieses Abstandes angestrebt, allerdings sind auch Materialien mit effizientem RISC bekannt, die einen S_0 - T_1 -Abstand von über 0,80 eV besitzen.^[25] Dies ist zunächst überraschend, da die Aktivierungsenergie (k_bT) bei Raumtemperatur nur 25 meV beträgt. Die genauen Vorgänge, die beim Übergang von Triplett- in Singulett-Zustände stattfinden, sind bislang noch nicht exakt aufgeklärt. Zum einen existieren solche, die auf dem π -System des Donors lokalisiert sind (${}^3\pi\pi$), während durch intramolekulare charge-transfer-Übergänge zwischen Donor und Akzeptor weitere Triplett-Zustände populiert werden (3CT). Man geht aber davon aus, dass zahlreiche Triplett-Zustände eine Rolle spielen, weshalb die gemessene oder errechnete Energiedifferenz zu einem Triplett-Zustand $\Delta(T_1-S_1)$ nicht direkt mit der Effizienz des RISCs korreliert.

Voraussetzung für einen geringen Abstand ist die räumliche Trennung von HOMO und LUMO in diesen Molekülen. Hieraus resultiert ein starker Charge-Transfer-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs (intramolecular charge transfer, ICT) sowie die Notwendigkeit,

Moleküle mit einem elektronenreichen Donor- und einem elektronenarmen Akzeptor- π -System zu entwerfen, die wiederum möglichst effektiv getrennt werden müssen.^[26] Dies setzt ein nicht zu großes Überlappungsintegral zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand voraus, was für den geringen Energieabstand verantwortlich ist.^[14] Eine gegenseitige sterische Verdrehung beider Systeme oder ein σ -System verhindert eine Konjugation von Donor- und Akzeptorsystem. Messbar bei lichtinduzierter Anregung im Material ist der Anteil der Fluoreszenz, der zeitverzögert auftritt, d.h. mit einer Halbwertszeit von $> 1 \mu\text{s}$ (im Vergleich zu wenigen Nanosekunden bei direkter Fluoreszenz). Dieser Anteil stammt aus Molekülen, die in den ersten angeregten Singulett-Zustand angeregt wurden, dann durch ISC in den T_1 -Zustand übergingen, durch RISC wieder in den S_1 -Zustand und von dort aus strahlend relaxieren. Ein hoher Anteil zeigt, dass der Singulett-Triplett-Übergang effizient ist, unabhängig davon, ob elektrisch oder per Licht angeregt wurde.

Eben diese Trennung zwischen erstem angeregten Singulett-Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) führt jedoch häufig zu einem geringen Anteil für den strahlenden Übergang von S_1 zu S_0 . Dies hat eine verringerte Quantenausbeute zur Folge, da dann nicht-strahlende Übergänge bevorzugt werden. Daher ist eine geringe Überlappung von HOMO und LUMO notwendig. Nur so kann ein ausreichend großes Überlappungsdipolmoment erzeugt werden, das wiederum den Anteil des strahlenden $S_1 \rightarrow S_0$ - Übergangs erhöht. In jüngsten Studien konnte gezeigt werden, dass eine partielle Überlappung der beiden Grenzorbitale diesen Anteil – und damit die Quantenausbeute – steigert, ohne den T_1 - S_1 -Abstand zu vergrößern.^[27,28] Zudem muss die Molekülarchitektur rigide genug sein, dass der strahlungslose Übergang durch sterische Relaxation des S_1 -Zustandes unterdrückt wird.

Die energetische Lage der Triplett-Zustände ist kaum zuverlässig berechenbar, sodass diese Eigenschaft erst durch Messungen analysiert werden kann.^[12] Der Abstand zwischen erstem angeregten Singulett- und Triplett-Zustand kann u.a. bestimmt werden, indem das Emissionsmaximum der Phosphoreszenz bei 77 K (T_1 -Energie) mit der Absorptionskante bei Raumtemperatur (S_1 -Energie) verglichen wird. Außerdem korreliert der Abstand mit der Effizienz des ISC bzw. RISC: Je näher sich S_1 - und T_1 -Zustand energetisch sind, umso einfacher ist der Übergang zwischen diesen und umso höher ist der Anteil an der Fluoreszenz, der verzögert emittiert wird, der also aus Exzitonen resultiert, die aus einem Triplett-Zustand kommen. Da der Anteil der verzögerten Fluoreszenz (I_v) aus der zeitaufgelösten Lumineszenzmessung mit einfachen Methoden ermittelt werden kann,² wurde zunächst dieser bestimmt und nur von den aussichtsreichsten

² Die genaue Ermittlung des verzögerten Fluoreszenzanteils ist im Experimentellen Teil (Kapitel 6) dargestellt.

Materialien wurden Phosphoreszenzmessungen durchgeführt. Da polare Lösungsmittel die charge-transfer-Zustände besser stabilisieren, wurde für einen ersten Test, ob eine Substanz überhaupt TADF zeigt, Chloroform als Medium gewählt.

- **Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der verzögerten Fluoreszenzkomponente muss so kurz wie möglich gehalten werden.** Durch kürzere Lebenszeiten der angeregten Zustände werden Diffusionen der Exzitonen und damit verbundene Lösungen zwischen diesen reduziert. Letztere führen zu einer deutlich abnehmenden Effizienz bei zunehmender Stromdichte (roll-off). Eine rasche Relaxation der Exzitonen kann diesen Effekt signifikant verringern.^[29] Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit der Degradation durch Reaktionen angeregter Zustände je höher, umso länger diese existieren. Da der $T_1 \rightarrow S_1$ -Übergang jedoch spinverboten ist, kann die Zeit bis zum Abklingen der Emission bei einigen Substanzen auch fast eine Millisekunde betragen, sollte jedoch deutlich darunter liegen.^[19,30] Dieser Wert kann ebenfalls nicht vorhergesagt, aber relativ einfach analysiert werden, indem die Lumineszenz zeitlich aufgelöst gemessen wird. Da die Abklingzeit der direkten Fluoreszenz aus dem Singulett-Zustand in der Regel im Bereich nur weniger Nanosekunden liegt, spielt sie für die Bewertung eines Moleküls, das TADF zeigt, keine Rolle.

Neben den zuvor genannten Bedingungen muss ein neues Emittermaterial sublimierbar sein (um es durch Gasphasenabscheidung aufdampfen zu können) oder eine ausreichende Löslichkeit aufweisen (um die Schichten aus Lösung aufbringen zu können). Ein weiteres Ziel ist die einfache und kostengünstige Herstellbarkeit der Substanzen auch in einem Maßstab, der den Bau von OLEDs ermöglicht.

2.4 Strategie zur Entwicklung neuer TADF-Materialien und Strukturauswahl

Da drei für TADF essenzielle Eigenschaften – ein geringer T_1 - S_1 -Abstand, eine kurze Lebensdauer der angeregten Triplett-Zustände sowie eine hohe Quantenausbeute – erst durch Messungen feststellbar sind, wenn die Chemikalie synthetisiert ist, wurde in der vorliegenden Arbeit folgende Strategie zur Entwicklung neuer Materialien zu Grunde gelegt:

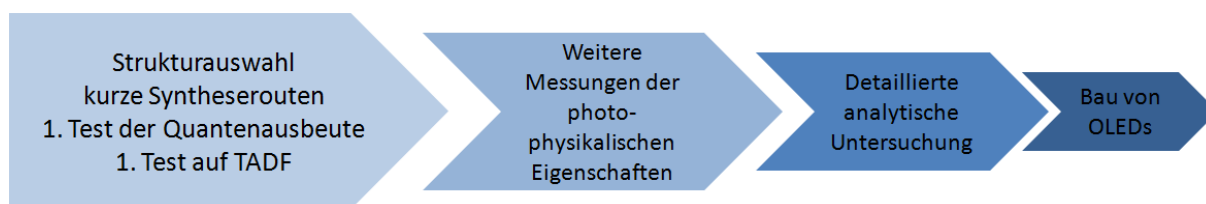


Abbildung 10: Schema der Entwicklung neuer TADF-Emittermaterialien für OLEDs: 1. Effiziente Synthese und erste Tests, 2. Weitere spektroskopische Messungen in Lösung und PMMA, 3. Detaillierte Untersuchung, Bestimmung der Energieniveaus, 4. Bau von OLEDs.

Es wurden Strukturen ausgewählt, die durch kurze Syntheserouten und zuverlässige Reaktionsschritte dargestellt werden konnten. Anschließend wurde die Photolumineszenz-Quantenausbeute in sauerstofffreier Toluollösung gemessen. Zudem konnte die Fluoreszenz zeitaufgelöst aufgenommen werden, um herauszufinden, ob die Substanz überhaupt eine verzögerte Fluoreszenz zeigte, was ein Hinweis auf RISC ist. Um auszuschließen, dass ein zu unpolares Lösungsmittel die charge-transfer-Zustände nicht stabilisiert, wurde diese Messung in Chloroform vorgenommen. Außerdem konnte aus dem zeitaufgelösten Lumineszenzspektrum ermittelt werden, welcher Anteil aus direkter Fluoreszenz und welcher aus thermisch aktivierter verzögerter Fluoreszenz resultiert.

Waren die ersten Tests erfolgreich, wurden die Messungen ebenfalls im Film in einer PMMA-Matrix durchgeführt sowie die Fluoreszenz zeitaufgelöst in Toluol aufgenommen. Die Verhältnisse in Filmen entsprechen den Bedingungen in einer OLED besser. Da Inhomogenitäten der Filme die Messungen jedoch zeitaufwändiger machen, wurden die ersten Tests in Lösung durchgeführt.

Waren auch die Ergebnisse im zweiten Schritt aussichtsreich, folgten im dritten Schritt Tieftemperaturmessungen, um mittels Phosphoreszenz die energetische Lage von Triplett-Zuständen zu bestimmen, sowie Untersuchungen zur Lage der HOMO- und LUMO-Werte. Die thermische Stabilität bzw. Löslichkeit in verschiedenen Solventien konnte in Tests ermittelt werden. Zuletzt wurden mit den Emittern, die insgesamt die besten Eigenschaften gezeigt hatten, durch Kooperationspartner OLEDs hergestellt.

Da Moleküle, die auf einer Diphenylsulfonstruktur als Akzeptor-System basieren, die bisher besten Eigenschaften (Quantenausbeute und Fluoreszenzlebenszeit) als blaue TADF-Emitter gezeigt hatten, wurde diese Struktur als Grundmotiv für die eigene Forschung ausgewählt (Abbildung 11). Zudem liegt die Emission der meisten Sulfon-basierten Verbindungen im tiefblauen Bereich, sodass auch eine geringfügige bathochrome Verschiebung kein Nachteil wäre. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Synthetisierbarkeit Sulfon-substituierter Phenylene.

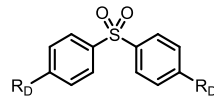
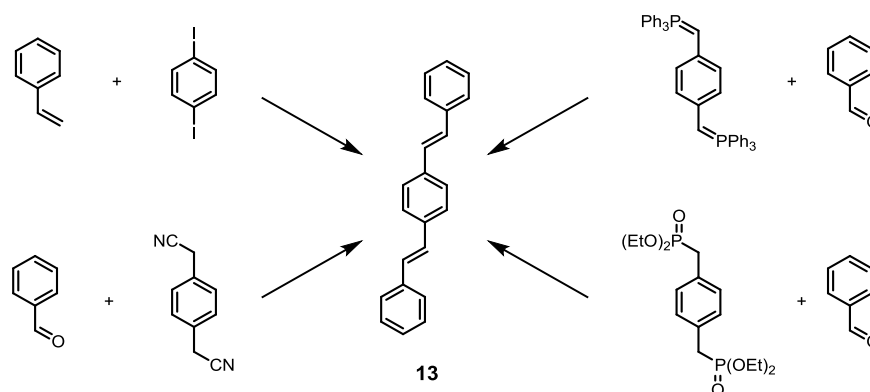


Abbildung 11: Grundstruktur der TADF-Emitter basierend auf Diphenylsulfon, R_D: Donor-Rest.

Fast allen bisher bekannten organischen Materialien, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigen, ist gemeinsam, dass sie als Elektronendonoren Diphenylamin bzw. Derivate davon wie Carbazol oder Phenoxazin, substituiert oder unsubstituiert, enthalten.^[31] Da Carbazol der am häufigsten verwendete Donor für TADF-Materialien ist, wurde dieses als Standard-Elektronendonator ausgewählt, der im Falle guter Emittereigenschaften variiert werden konnte.^[19]

2.5 Distyrylbenzole

Distyrylbenzole bestehen aus einem zentralen Phenylring, der in *para*-Position durch zwei Styrol-Derivate über die Vinylpositionen substituiert ist sowie in der Regel zusätzliche Substituenten trägt (Grundstruktur **13**, Schema 1). Die typische Emission liegt im grünen Bereich, kann jedoch in einem noch weiteren Bereich variiert werden. So verwendeten z.B. Z. Xie *et al.* ein DSB mit zusätzlichen Phenylresten am zentralen Ring als Emitter in einer blauen OLED.^[32] Während sich unsubstituierte Distyrylbenzole im Festkörper durch π - π -Wechselwirkungen parallel zu sogenannten H-Aggregaten anordnen, was eine bathochrome Verschiebung und häufig eine Abnahme der Quantenausbeute zur Folge hat, wird dies durch die Substituenten verhindert, da sie sich gegen die DSB-Achse verdrehen, wodurch auch im Festkörper hohe Quantenausbeuten möglich sind.^[33] Einsatz finden Distyrylbenzole daher unter anderem als Emitter in der organischen Elektronik. Als kleine Moleküle können sie sowohl aus Lösung als auch aus dem Vakuum prozessiert werden, während Polymere auf eine Flüssigprozessierung limitiert sind. Da die Abscheidung aus dem Vakuum oft homogenere Schichten bildet, kann dies gerade in der organischen Elektronik ein entscheidender Vorteil sein, um höhere Effizienzen zu erreichen.^[34,35] Dagegen stehen jedoch deutlich höhere Kosten bei der Herstellung.



Schema 1: Verschiedene Syntheserouten zu unsubstituiertem Distyrylbenzol (**13**).

Einen weiteren Vorteil von Distyrylbenzolen stellen die vielfältigen Synthesewege dar, die fast alle funktionellen Gruppen ermöglichen. Eine heute weit verbreitete Methode geht von Diiodbenzolen sowie Styrolderivaten aus, die in einer Palladium-katalysierten Heck-Reaktion gekuppelt werden (links oben). Mit 1,4-Phenylendiacetonitril kann mit Base eine Knoevenagel-Reaktion an Benzaldehyd durchgeführt werden (links unten). Diese Methode ist jedoch anfälliger für Nebenreaktionen. Daneben kann nach Wittig das doppelte Phosphoniumsalz, das aus Xylol-Derivaten gewonnen werden kann, ebenfalls mit Benzaldehyd reagieren (rechts oben). Alternativ können Phosphonate eingesetzt werden, die zudem unter milderer Bedingungen synthetisiert werden können (rechts unten). Diese werden in einer Horner-Reaktion gleichfalls mit Aldehyden umgesetzt. Häufig wird diese Reaktion bevorzugt, da sie im Gegensatz zur Wittig-Reaktion ausschließlich *trans*-Isomere liefert. Daneben gibt es noch zahlreiche weitere Darstellungsvarianten, die in den letzten Jahren vorgestellt wurden.

2.6 Distyrylbenzole in der Sensorik

Durch die intensive Fluoreszenz führen Wechselwirkungen von Analyten mit dem DSB-Gerüst oder mit funktionellen Gruppen, die direkt daran gebunden sind, meist zu einer leicht detektierbaren oder sogar visuell wahrnehmbaren Änderung der Emission. Dies kann z.B. eine Intensitätsabschwächung bzw. -verstärkung sein oder eine Verschiebung, d.h. einer Farbänderung.

Bereits 1985 hatten R. Y. Tsien erste Sensoren für Metallsalze mit einem DSB-Grundgerüst vorgestellt.^[36] Neben der geringen Photostabilität hatten diese Sensoren das Problem, dass

verschiedene Metalle kaum zu unterscheiden waren, da sie mit vielen Metallen gleichermaßen wechselwirkten, sodass sie per Detektion der Fluoreszenzverschiebung oder -löschung nicht unterscheidbar waren. Die Arbeitsgruppen von J. W. Perry *et al.* und S. Fery-Forgues *et al.* konnten durch Einführen verschiedener Kronenether-Gruppen an der terminalen Phenyleinheit des DSBs eine selektive Komplexierung von Alkali- und Erdalkali-Ionen erreichen (Strukturen **14** und **15**, Abbildung 12).^[37,38] Durch die unterschiedliche Größe der Kronenether können v.a. Erdalkalimetalle damit selektiv nachgewiesen werden.

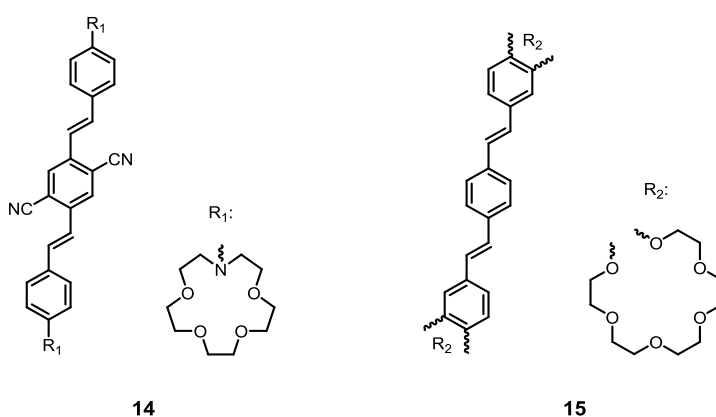


Abbildung 12: DSBs als Metallsensoren; links: Magnesiumsensor (**14**),^[37] rechts: Calciumsensor (**15**).^[38]

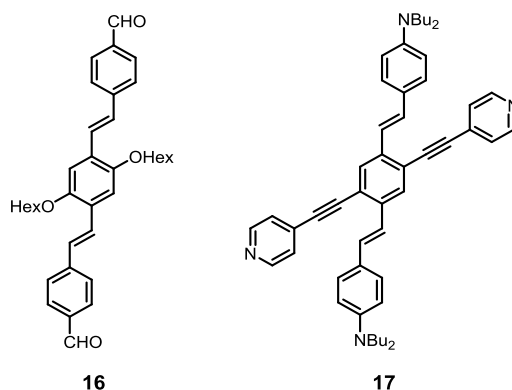


Abbildung 13: Vorarbeiten im Arbeitskreis Bunz: links: Distyrylbenzole als Amin- oder Proteinsensoren (Beispiel **16**),^[39] rechts: Kreuzförmchen zur Detektion von Säure und Metallsalzen (Beispiel **17**).^[40]

Bei der bisherigen Forschung durch Bunz *et al.* wurden zahlreiche Distyrylbenzol-Derivate entwickelt, mit denen sich Amine oder Proteine nicht nur nachweisen, sondern auch selektiv voneinander unterscheiden lassen. Dazu werden in der Regel funktionelle Gruppen in direkter Konjugation zum DSB-Gerüst eingesetzt, die mit dem Analyten wechselwirken, so z.B. Aldehyde, die durch Iminbildung ihre elektronischen Eigenschaften verändern

(Struktur **16**, Abbildung 13). Die daraus resultierende Änderung in Fluoreszenzintensität oder –farbe kann dann einfach detektiert werden.^[39] Durch die Verwendung von Oligoethylenglycolen ist dies nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in Wasser möglich.^[41] Zudem eignen sich die Sensoren auch für die Detektion in der Festphase auf einem Substrat, sodass nicht mehr mit Lösungen gearbeitet werden muss.^[42]

Eine weitere Klasse der Sensoren stellen die von Bunz *et. al* entwickelten 1,4-Distyryl-2,5-diarylethynylbenzole dar (Struktur **17**, Abbildung 13). Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu einem Kreuz werden sie als „Cruciform“- (Kreuzförmchen-)Fluorophore bezeichnet. Neben der Detektion von Aminen^[43] ist mit diesen zusätzlich die Sensorik von Säuren oder Metallsalzen möglich.^[40] Beide binden an freie Elektronenpaare, z.B. an Pyridineinheiten im Kreuzförmchen oder an Amins substituenten, die in direkter Konjugation zum π -System stehen. In beiden Fällen ändern sich die elektronischen Eigenschaften des konjugierten Systems, was eine Änderung der Fluoreszenz, d.h. der Emissionsfarbe oder der Intensität, zur Folge hat.

Während viele Fluorophore in Lösung hohe Quantenausbeuten zeigen, kommt es im Festkörper zu einer starken Fluoreszenzlöschung. Diese resultieren aus Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die aus der Aggregation, z.B. durch π - π -Attraktionen, entstehen und so die Quantenausbeute senken. Mit den durch Bunz *et al.* vorgestellten Distyrylbenzolen, die am zentralen Benzolring vier Phenylsubstituenten besitzen, kommt es zwar in Lösung zur strahlungslosen Relaxation durch die Rotation der seitlichen Ringe, im Festkörper verhindern aber eben diese durch die sterische Verdrehung eine Interaktion der Chromophore, die zur Fluoreszenzlöschung führen würde.^[44] Dieser Effekt ist als Aggregations-induzierte Emission bekannt. Zwar zeigten diese Derivate eine geringe Photostabilität, da sie zu Zyklisierungen neigen, jedoch konnte dieses Problem gelöst werden, indem an *ortho*-Positionen der Phenylringe Fluoratome eingeführt wurden, was eine photoinduzierte Reaktion unmöglich macht.^[45]

Weitere Anwendungen fanden Distyrylbenzole bereits als Farbstoffe oder optische Aufheller für Textilfasern,^[46] in organischen Solarzellen,^[47] in Farbstoff-Lasern^[48-50] oder im medizinischen Bereich zur selektiven Bindung an Proteine.^[51]

3 Zielsetzung

Um die Effizienz von OLEDs zu verbessern, gelten solche Emittermaterialien als besonders aussichtsreich, die einen so geringen Abstand zwischen angeregtem Singulett- und Triplett-Zustand besitzen, dass der T_1 - S_1 -Übergang durch die Umgebungswärme ermöglicht wird. Für derartige Substanzen, die thermisch aktivierten Fluoreszenz (TADF) zeigen und zugleich im blauen Spektralbereich ($\lambda_{Em,max} \leq 480$ nm) emittieren, gibt es noch erhebliches Verbesserungspotential.^[31] Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher im ersten Teil die Synthese neuer blauer TADF-Emittermaterialien mit einer hohen Quantenausbeute, einer möglichst kurzen Lebenszeit der angeregten Zustände sowie einem effizienten Triplett-Singulett-Übergang. Dazu mussten alle hergestellten potentiellen Emitter spektroskopisch untersucht werden. Ein besonderer Fokus lag dabei auch auf Verbindungen, die aus Lösung aufgebracht werden können, um die Prozessierung zu erleichtern. Dazu müssen die meist stark ungesättigten Strukturen so verändert werden, dass sie in organischen Solventien löslich sind. Mit ausgewählten Materialien sollten schließlich in Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen OLEDs gebaut werden, die Effizienzen erreichen, die mit denen vergleichbarer Leuchtdioden konkurrenzfähig sind.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Substanzklasse der Distyrylbenzole (DSBs), die unter anderen für die organische Elektronik und Sensorik ein großes Potential aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit galt es, DSBs zu entwickeln, die intramolekulare Wechselwirkungen aufweisen. Dies ist von großem Interesse für die Sensorik, da durch die Aufhebung dieser eine weitere Möglichkeit geschaffen wird, Analyte zu detektieren. Dazu muss sich die Wechselwirkung direkt auf die Fluoreszenzeigenschaften der Materialien auswirken, d.h. eine Aufhebung sollte eine Verschiebung oder Intensitätsänderung der Emission hervorrufen. Ziel war zudem die Untersuchung, durch welche Struktur motive sich die Fluoreszenzantwort maximieren lässt.

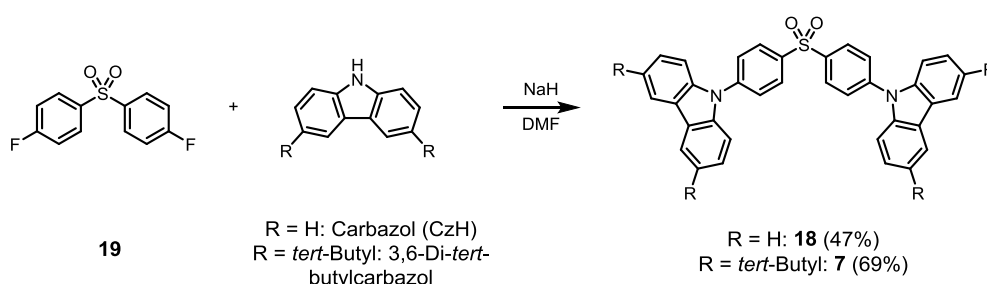
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 TADF-Materialien: Variationen des Akzeptors

4.1.1 Synthesen der Variationen am Akzeptor

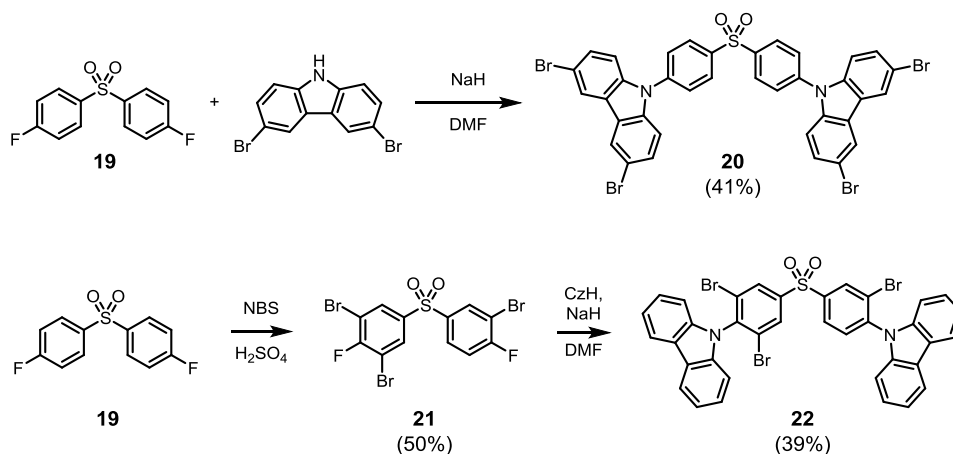
Dieses Kapitel beschreibt die Synthese neuer potentieller TADF-Emitter. Zunächst wurden verschiedene Akzeptorstrukturen getestet. Die spektroskopischen Eigenschaften werden detailliert in Kapitel 4.1.2 diskutiert. Da diese kaum durch theoretische Rechnungen vorhergesagt werden können, musste eine möglichst große Anzahl an Verbindungen getestet werden, was eine einfache und zeit- und kosteneffiziente Synthese erforderlich machte. Die Diphenylsulfon-Funktionalität wurde in der Regel durch eine Kupfer-katalysierte Ullmann-Kondensation von 4-Fluorthiophenol mit (substituiertem) Iodbenzol in *n*-Butanol und anschließende Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure dargestellt. Die Fluoratome konnten anschließend durch Carbazol, das mittels Natriumhydrid deprotoniert worden war, in *N,N*-Dimethylformamid nukleophil substituiert werden. Durch die Verwendung kostengünstiger Edukte konnte auf Optimierungen der Ausbeuten verzichtet werden.

Als Referenzsubstanzen wurden das bekannte TADF-Material **7** mit 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol als Donor^[19] sowie das Analogon **18** mit unsubstituiertem Carbazol synthetisiert (Schema 2). Als Edukt wurde das kommerziell erhältliche symmetrische Diphenylsulfon-Derivat **19** eingesetzt.



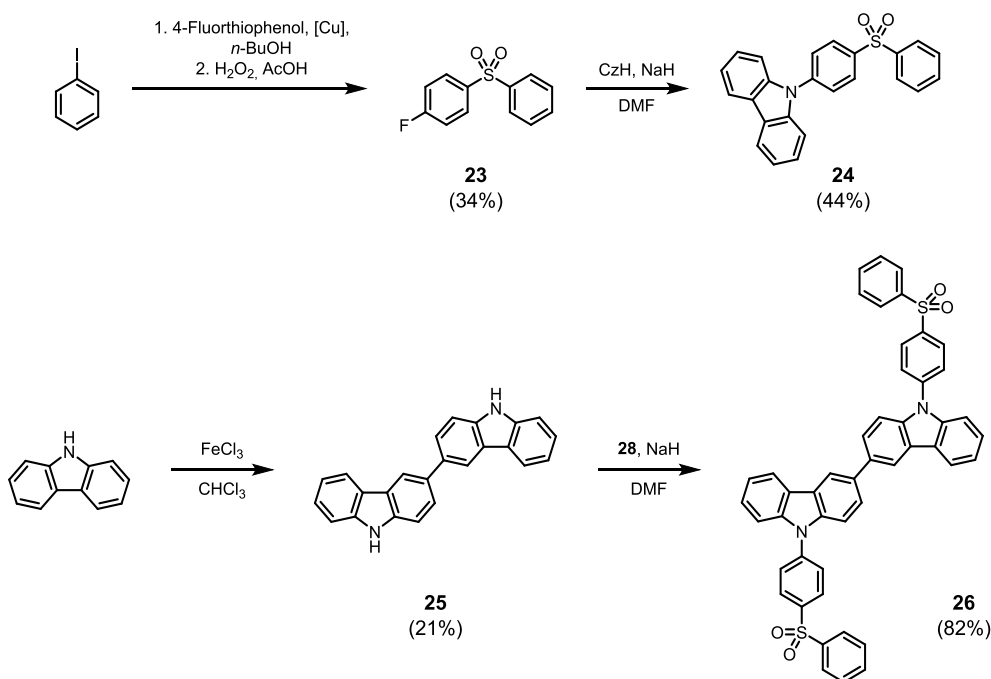
Schema 2: Synthese der Referenzsubstanzen **18** und **7**.

Zur Darstellung halogener Emitter wurde eben dieses Edukt **19** mit 3,6-Dibromcarbazol umgesetzt, um Derivat **20** darzustellen (Schema 3). Durch Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid in Schwefelsäure auf der Stufe der Difluorverbindung **19** wurde mit **21** ein weiterer Baustein erhalten. Hieraus konnte durch nukleophile aromatische Substitution Endstufe **22** synthetisiert werden (Schema 3).



Schema 3: Synthese der Verbindungen **20** und **22**.

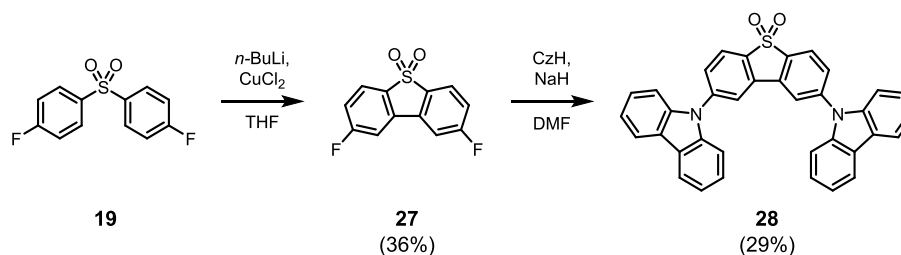
Zur Darstellung unsymmetrischer Derivate wurde aus 4-Fluorthiophenol und Iodbenzol nach der zuvor beschriebenen Methode die einfach fluoriierte Zwischenstufe **23** erhalten und mit Carbazol zum Mono-Carbazol-Derivat **24** umgesetzt (Schema 4). Um das dazu analoge Dimer **26** zu synthetisieren, wurde zunächst Carbazol durch Eisen(III)chlorid zu **25** dimerisiert, aus dem wiederum die Zielstruktur **26** synthetisiert wurde (Schema 4).



Schema 4: Synthesen der Verbindungen **24** und **26**.

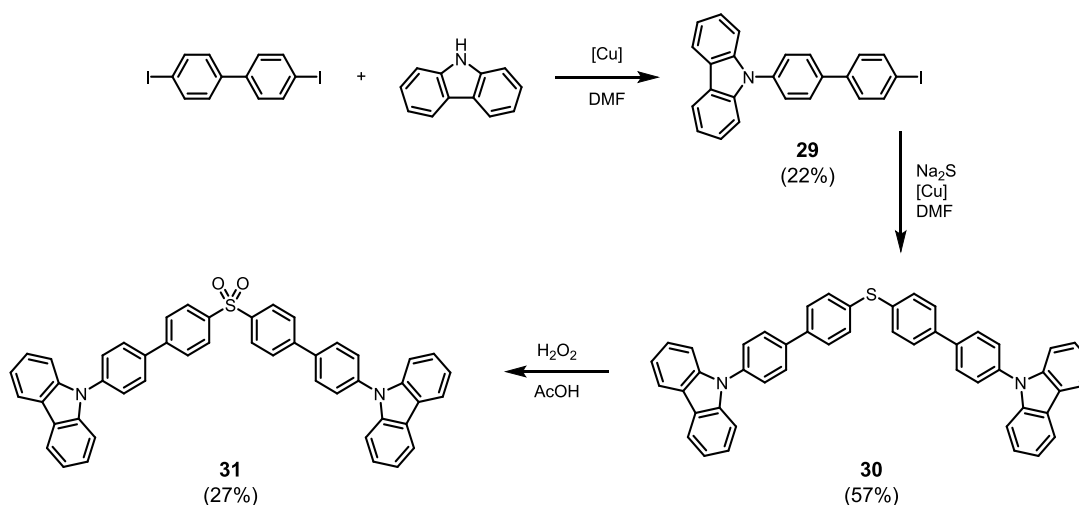
Für die nächste Zielverbindung **28** wurde das symmetrisch fluoriierte Diphenylsulfon **19** durch Kupfer(II)chlorid und *n*-Butyllithium zyklisiert (Schema 5). Das so erhaltene Dibenzothiophen-

S,S-dioxid-Derivat **27** wurde auf üblichem Weg mit deprotoniertem Carbazol zur Verbindung **28** umgesetzt.



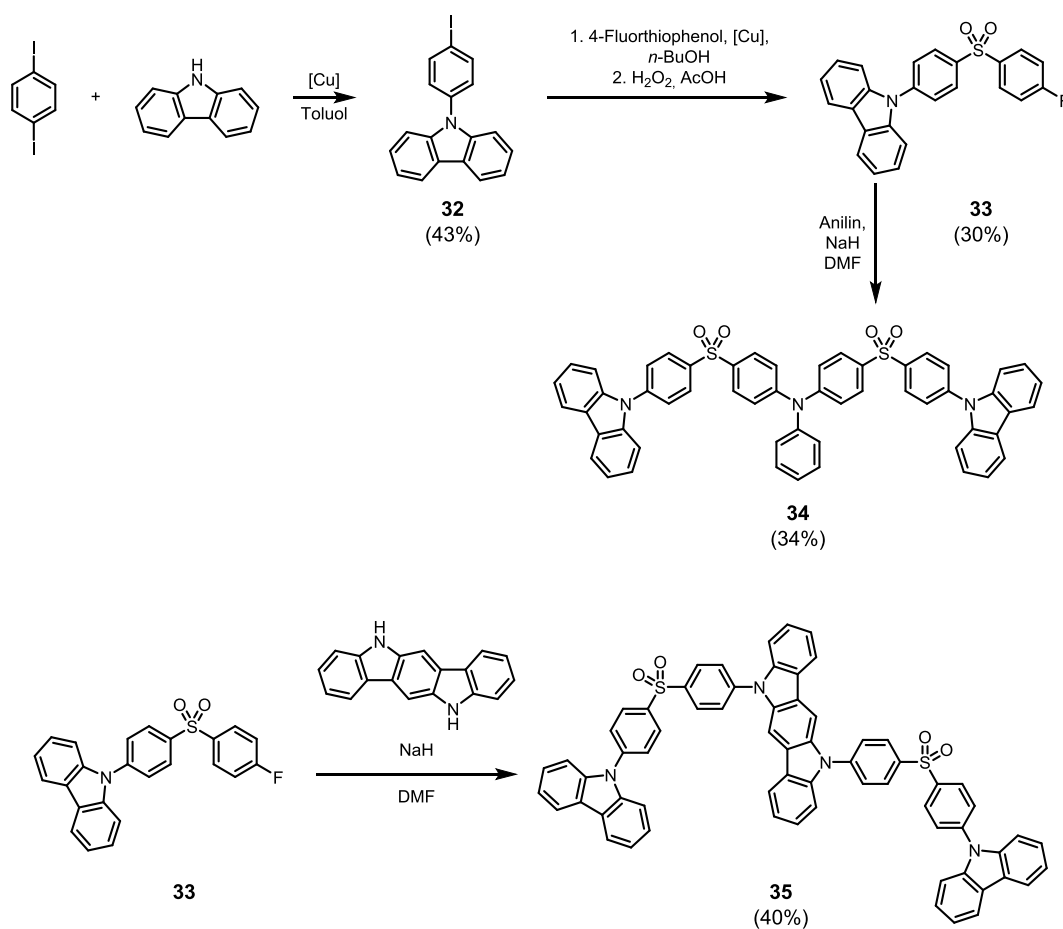
Schema 5: Synthese der Verbindung **28**.

Um Biphenyleinheiten zwischen der Sulfongruppe und Carbazol einführen zu können, ging die folgende Syntheseroute von 4,4'-Diiodbiphenyl aus. Dieses wurde in einer Goldberg-Reaktion Kuper-katalysiert einfach mit Carbazol gekuppelt (Schema 6). Diese Zwischenstufe (**29**) konnte mittels Natriumsulfid zum Thioether **30** umgesetzt und dieses zum Sulfon **31** oxidiert werden.



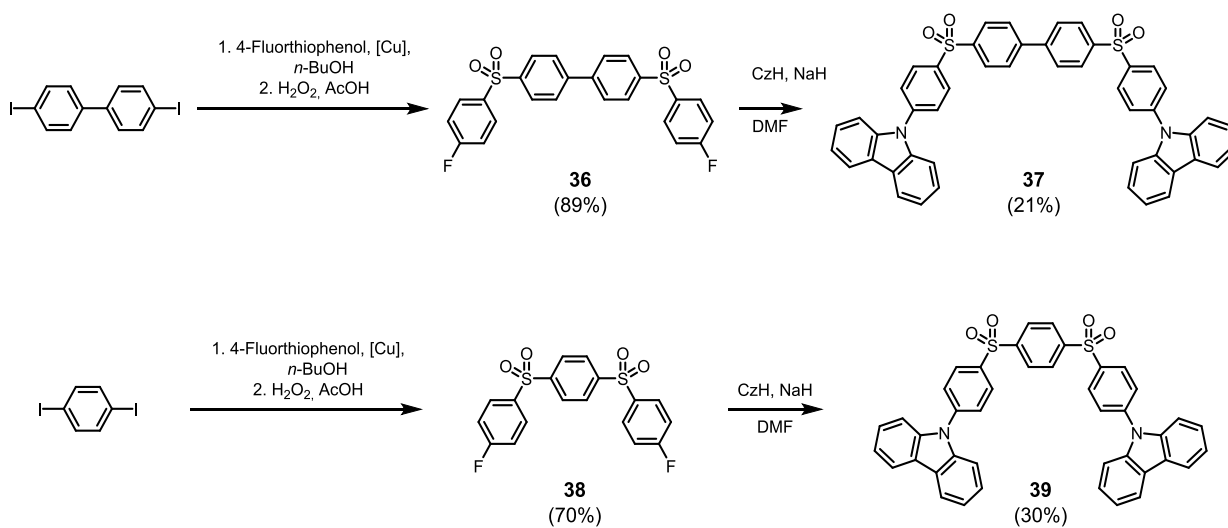
Schema 6: Synthese der Verbindung **31**.

Zu Darstellung der nächsten beiden Strukturen wurde Carbazol analog zur vorherigen Route einfach an 1,4-Diiodbenzol gekuppelt (**32**, Schema 7). Durch Reaktion mit 4-Fluorthiophenol und anschließender Oxidation wurde das Sulfon **33** erhalten. Durch nukleophile aromatische Substitution mit Anilin wurde Zielverbindung **34** dargestellt, durch Umsetzung mit Indolo[3,2-*b*]carbazol Endstufe **35**.



Schema 7: Synthese der Verbindungen **34** und **35**.

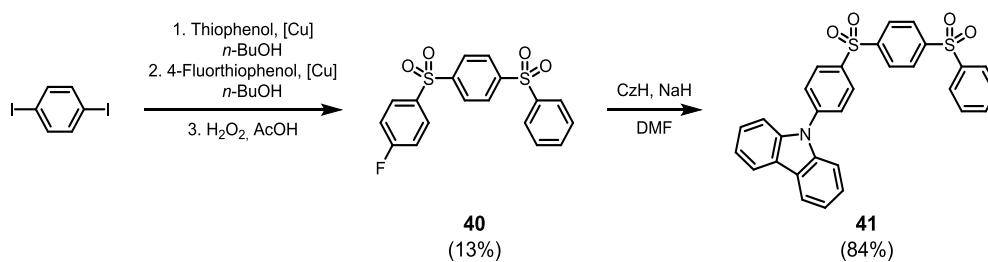
Um die Biphenyleinheit zwischen zwei Sulfongruppen einzuführen, wurde 4,4'-Diiodbiphenyl eingesetzt, um auf der zuvor erprobten Route das doppelte Sulfon **36** herzustellen (Schema 8). Durch nukleophile aromatische Substitution wurde Zielverbindung **37** erhalten.



Schema 8: Synthese der Verbindungen **37** und **39**.

Indem 1,4-Diiodbenzol an Stelle des 4,4'-Diiodbiphenyls verwendet wurde, konnte auf ansonsten identischer Syntheseroute das Disulfon-Derivat **39** dargestellt werden.

Um hierzu das Analogon mit nur einem Carbazol-Donor zu erhalten, wurden 1,4-Diiodbenzol zunächst einfach mit Thiophenol und anschließend mit 4-Fluorthiophenol gekuppelt (Schema 9). Nach Oxidation zur einfach fluorierten Zwischenstufe **40** wurde diese mit Carbazolid zur Reaktion gebracht, sodass die unsymmetrische Zielverbindung **41** gewonnen wurde.

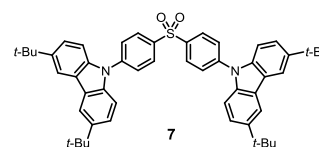


Schema 9: Synthese der Verbindung **41**.

4.1.2 Spektroskopische Eigenschaften der Variationen am Akzeptor

Im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit des Autors dieser Dissertation war festgestellt worden, dass ein unvollständiges Entgasen der Lösung oder Verunreinigungen des Lösungsmittels die Quantenausbeute deutlich senken können. Daher wurde die literaturbekannte Verbindung **7** synthetisiert, um systematische Fehler bei der Messung der Quantenausbeute auszuschließen.^[19] Unabhängig von der Methode des Entgasens (Argondurchleitung oder Auftauen der gefrorenen Lösung unter Vakuum) konnte der Literaturwert von 69 % in Toluol mit 99,7 % Reinheit nicht reproduziert werden (Tabelle 1). Aus der Verwendung von Lösungsmittel höherer Reinheit (99,9 %) resultierte bereits eine um 5 % höhere Quantenausbeute (65 % gegenüber 60 %). Erst in hochreinem Toluol ($\geq 99,9\%$) entsprach der gemessene Wert mit $67 \pm 2\%$ innerhalb der Fehlergrenzen dem in der Literatur angegebenen. Die Methode des Entgasens hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis, weshalb alle folgenden Quantenausbeuten in Lösung in Toluol dieser Reinheit nach Durchleiten von Argon über 10 Minuten gemessen wurden.

Tabelle 1: Messung der Quantenausbeute von **7** mit verschiedenen Methoden zum Entgasen und Lösungsmittelreinheiten.



Methode zum Entgasen; Lösungsmittelreinheit	Φ [%]
Literatur ^[19]	69
Durchleiten von Argon; 99,7 % HPLC-grade ^[52]	60
Auftauen unter Vakuum; 99,7 % HPLC-grade ^[52]	60
Durchleiten von Argon; 99,9 % CHROMASOLV [®] ^[53]	65
Durchleiten von Argon; 99,9 % CHROMASOLV [®] PLUS ^[54]	67
Auftauen unter Vakuum; $\geq 99,9\%$ CHROMASOLV [®] PLUS ^[54]	67

Fehler: Quantenausbeute: $\pm 2\%$.

Da unsubstituiertes Carbazol als Donor für alle getesteten Akzeptorsysteme diente, wurde das zu **7** analoge Derivat ohne *tert*-Butylreste synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Die Daten dieser Verbindung (**18**) sind in Tabelle 2 gezeigt und werden für alle folgenden Zielstrukturen dieses Kapitels als Referenz verwendet. Für alle Verbindungen wurden für einen ersten Test die zeitabhängigen Fluoreszenzspektren in Chloroform gemessen, da dieser Wert weniger fehleranfällig war als in Toluol. Dieser Test diente nur zur Entscheidung, ob die Substanz überhaupt als Emitter in Frage kommen kann. In diesem Fall wurden die Fluoreszenzlebenszeiten zusätzlich in Toluol gemessen. Die angegebenen Fehler resultierten aus statistischen Schwankungen.

Tabelle 2: Spektroskopische Eigenschaften der Referenzverbindung 18.

Verbindung	18
$\lambda_{Em,max}$ in Chloroform / Toluol [nm]	411 / 391
$t_{1/2,v}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [μ s]	90 / 200 / 185
I_v/I_{ges} in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [%]	65 / 35 / $\sim 90^a$
Φ in Toluol / PMMA-Film [%]	59 / 62
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,17; 0,03

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 % in Lösung, ± 4 % im Film.

^a Eine genauere Auswertung war nicht möglich, da I_d und I_v nicht exakt voneinander zu trennen waren.

Abbildung 16 zeigt die Übersicht der in diesem Kapitel diskutierten Strukturen.

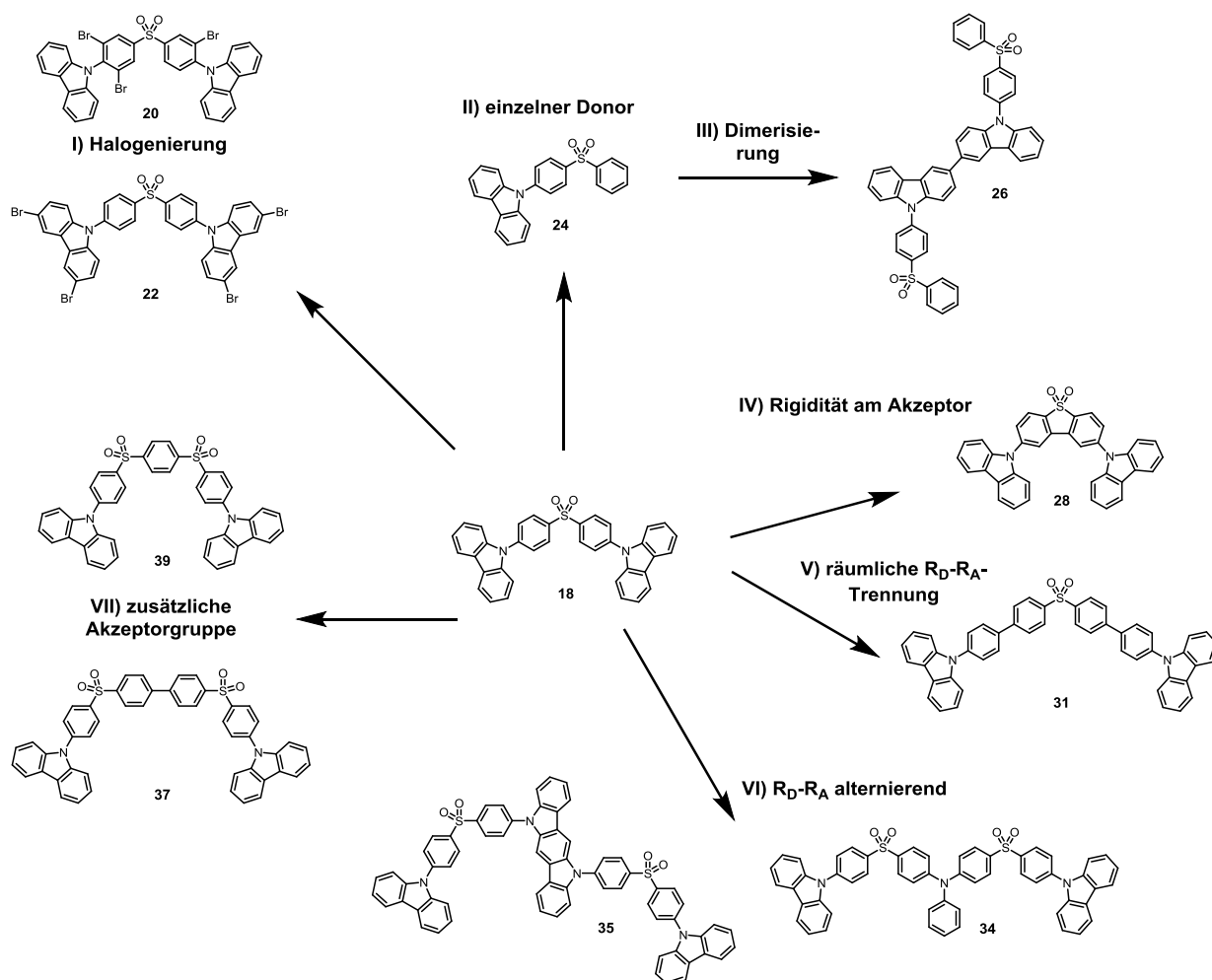
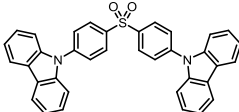
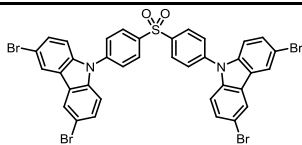
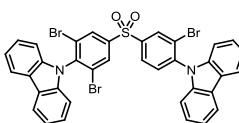


Abbildung 14: Übersicht über die synthetisierten TADF-Materialien mit Carbazol als Donor.

Auf Grundlage bekannter Veränderungen an Akzeptorsystemen anderer TADF-Materialien wurde die Referenzverbindung **18** variiert. Zum einen konnte so festgestellt werden, inwiefern sich diese auf das Sulfon-System übertragen lassen, um möglicherweise allgemeine Trends zu erkennen. Zum anderen sollten Akzeptorsysteme gefunden werden, die höhere Quantenausbeuten und kürzere Lebenszeiten der angeregten Triplett-Zustände aufweisen als bisher bekannte blaue TADF-Emitter.

In der vorangegangenen Masterarbeit hatte sich gezeigt, dass Halogensubstituenten durch eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung die Fluoreszenzlebenszeiten um einen Faktor zwei bis drei senken können. Mit Nitril-substituiertem Benzol als Akzeptor hatte sich die Quantenausbeute nicht wesentlich verringert.^[55] Daher wurde mit Diphenylsulfon als elektronenarmen Molekülteil sowohl eine Bromierung am Donor (Verbindung **20**) als auch am Akzeptor (Verbindung **22**) getestet. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, dass sich die Halbwertszeiten wie erwartet in beiden Fällen erheblich verringerten (Tabelle 3). Zugleich führte die Halogenierung bei beiden Verbindungen aber zu Quantenausbeuten unter 10 %. Der Effekt, dass Schweratome nicht-strahlende Relaxationspfade begünstigen, ist hier wesentlich stärker als ausgeprägt. Damit war eine Verwendung als Emitter ausgeschlossen.³

Tabelle 3: Relevante spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **20** und **22**.

			
Verbindung	18	20	22
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	90	10^1	10^1
Φ in Toluol [%]	59	$\approx 2^1$	$\approx 2^1$

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %.

¹ Auf eine genaue Bestimmung wurde verzichtet, da Werte < 10 % eine Verwendung als Emitter ausschließen.

Durch eine Halbierung der Anzahl der elektronenreichen Gruppen konnte in anderen TADF-Systemen bereits eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz erreicht werden.^[56,57] Dies ist bei Leuchtstoffen für OLEDs von besonderem Interesse, da oft ein genaues Einstellen der Emissionfarbe gewünscht ist.

³ Die vollständigen Messwerte zu den optischen Eigenschaften aller Zielverbindungen sind im Experimentellen Teil gezeigt, die Spektren aller Zielverbindungen im Anhang.

Die Verwendung nur einer Donorgruppe (Verbindung **24**) führte im Vergleich zum symmetrischen Referenzsubstanz **18** zwar mit $50 \pm 5,0 \mu\text{s}$ zu einer kürzeren Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz, jedoch auch zu einem geringen Anteil dieser (ca. 8 %, Tabelle 4). Die Emissionsfarbe blieb allerdings unverändert.

Tabelle 4: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **24** und **26** mit Referenz **18**.

Verbindung	18	24	26
$\lambda_{\text{Em,max}}$ in Toluol [nm]	391	390	414
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μs]	90	50	- ^a
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	65	8	- ^a
Φ in Toluol [%]	59	56	49

Fehler: Halbwertszeit: $\pm 10 \%$, Quantenausbeute: $\pm 2 \%$.

^a Kein verzögerter Anteil der Fluoreszenz.

Das zu **24** analoge Dimer **26** wies zwar mit 414 nm ein bathochrom verschobenes Maximum auf, zeigte in der zeitaufgelösten Lumineszenzmessung aber keinen verzögerten Anteil mehr. Die Quantenausbeuten veränderten sich in beiden Fällen nicht erheblich.

Die Eigenschaften beider Verbindungen (**24** und **26**) ließen darauf schließen, dass die Verwendung zweier Donoreinheiten je Sulfon-Akzeptor nötig ist, um den ersten angeregten Triplett-Zustand ausreichend anzuheben, sodass das RISC in den S_1 -Zustand möglich wird.

Für die Sulfon-basierten TADF-Emitter war bereits gezeigt worden, dass die Quantenausbeute durch eine höhere Rigidität am Donor beim Übergang von Diphenylamin zu Carbazol gesteigert werden kann.^[19] Die nächste Variation zielte daher auf eine stärkere Versteifung des Akzeptors ab, wofür das Dibenzothiophen-Derivat **28** hergestellt wurde (Abbildung 15).

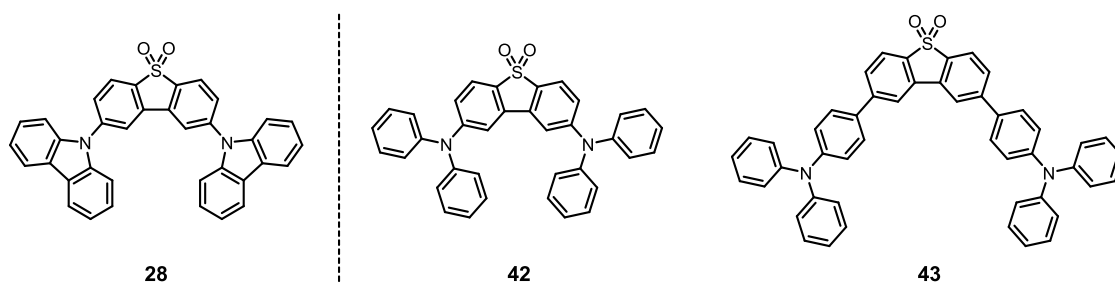
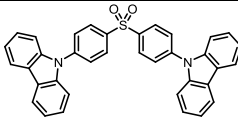
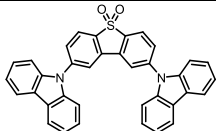


Abbildung 15: Verbindung **28** sowie die bekannten Verbindungen **42** und **43**.^[58]

Eine vergleichbare Verbindung, bei dem Diphenylamin an Stelle von Carbazol Verwendung fand (Substanz **42**), wurde von T.-H. Huang *et al.* bereits in einer Einzelschicht-OLED genutzt. Bei solchen OLEDs handelt es sich um Dioden, die nur aus Anode, Kathode sowie einer einzelnen organischen Schicht bestehen.^[58] Die Autoren konnten zeigen, dass das Material als guter Halbleiter und Emitter für Leuchtdioden geeignet ist. Das publizierte Derivat **42**, bei dem im Vergleich zur Substanz **28** Carbazol durch Diphenylamin ausgetauscht wurde, zeigte zwar mit 15 % in Toluol eine niedrige Quantenausbeute, allerdings demonstrierte die Veröffentlichung mit Material **43** eine einfache molekulare Veränderung, nämlich die Insertion eines weiteren Phenylrings, die die Quantenausbeute auf 55 % erhöhte. Auch diese Materialien waren nicht auf Triplett-Energien oder verzögerte Fluoreszenz untersucht worden. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **28** sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **28** mit Referenz **18**.

Verbindung	 18	 28
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	391	423
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	90	220
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	65	40
Φ in Toluol [%]	59	11

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

Durch die zusätzliche Bindung in Material **28** wurde die Konjugation im Akzeptorteil verbessert, was zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums auf 423 nm führte. Zudem verlängerte sich die Fluoreszenzlebenszeit im Vergleich zur Referenzverbindung **18** deutlich von $90 \pm 9,0 \mu$ s auf $220 \pm 22 \mu$ s. Da die Variation sogar zu einer längeren Fluoreszenzlebensdauer bei niedrigerer Quantenausbeute (11 %) geführt hatte, erschien es nicht sinnvoll, Substanz **43** bzw. das Analogon mit Carbazol zu synthetisieren; eine Verbesserung der Eigenschaften hinsichtlich TADF war durch die höhere Rigidität des Akzeptors nicht zu erwarten.

Da das Einfügen eines weiteren Phenylrings zwischen Sulfon und dem Donor-Molekülteil die Quantenausbeute signifikant erhöhen kann,^[58] wurde das doppelte Biphenylderivat **36** als Zielmolekül für diese Variation festgelegt (Abbildung 16). Auch von dieser Struktur ist das Analogon mit Diphenylamin statt Carbazol (Struktur **44**, Abbildung 16) bereits bekannt und

wurde als Emitter in OLEDs verwendet.^[59] Neben der guten Quantenausbeute von $74 \pm 2 \%$ (in Dichlormethan) wurde für **44** in der Literatur ein für blaue Farbstoffe geringer S_1 - T_1 -Abstand von 0,48 eV ermittelt.

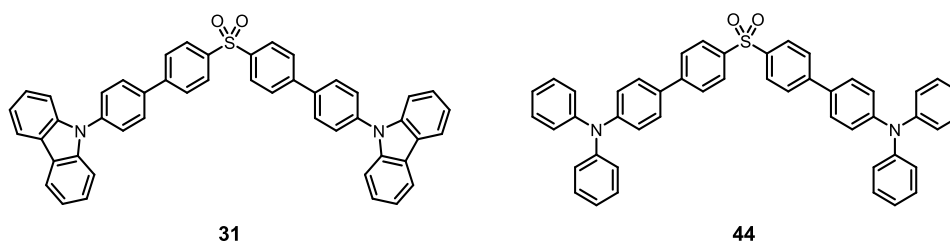


Abbildung 16: Verbindung **31** sowie die bekannte Verbindung **44**.^[59]

Wie Tabelle 6 zeigt, war zwar die Quantenausbeute mit $98 \pm 2 \%$ nahezu quantitativ, allerdings konnte nur ein minimaler verzögerter Fluoreszenzanteil nachgewiesen werden. Damit kam diese Substanz (**31**) als TADF-Emittermaterial nicht in Frage, da der Singulett-Triplett-Abstand zu groß war.

Tabelle 6: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **31** mit Referenz **18**.

Verbindung	18	31
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	391	403
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	90	- ^a
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	65	3
Φ in Toluol [%]	59	98

Fehler: Halbwertszeit: $\pm 10 \%$, Quantenausbeute: $\pm 2 \%$.

^a Eine genaue Bestimmung war auf Grund des geringen Anteils nicht möglich.

Eine bislang in der Forschung kaum untersuchte Möglichkeit des Designs von TADF-Materialien sind Strukturen, bei denen Donor- und Akzeptor-Bereiche im Molekül alternierend eingesetzt werden. Fast alle TADF-Materialien, die zu Beginn der vorliegenden Arbeit bekannt waren, besaßen Strukturen mit einem elektronenarmen Kern und meist mehreren elektronenreichen Donoren. Erst 2016 wurden durch S. Y. Lee *et al.* OLEDs mit Substanzen als TADF-Emitter vorgestellt, die auf polymeren alternierenden Strukturen mit Benzophenon als Donor basieren.^[60] Daher wurden zwei alternierende Strukturen getestet, mit je zwei terminalen Carbazol-Donoren sowie als zentralem Donor Anilin (**34**, Tabelle 7)

bzw. Indolo[3,2-*b*]carbazol (**35**, Tabelle 7). Letzteres hatte bereits in anderen TADF-Systemen Verwendung als Donor gefunden, allerdings nicht in alternierenden.^[61]

Tabelle 7: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **34** und **35** mit Referenz **18**.

Verbindung	18	34	35
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	391	397	407 + 430
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	90	35	120
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	65	6	30
Φ in Toluol [%]	59	32	56
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,17; 0,03	0,17; 0,03	0,16; 0,08

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

Mit Anilin als zentralem Donor zeigte Verbindung **34** einen wenig effizienten Triplett-Singulett-Übergang (94 % direkte Fluoreszenz) und zugleich eine mit 32 ± 2 % niedrige Quantenausbeute (Tabelle 7). Auf Grund der Eigenschaften war das Material als Emitter im Vergleich zur Referenzsubstanz **18** nicht konkurrenzfähig. Bei Verwendung von Indolo[3,2-*b*]carbazol als elektronenreichen Molekülteil lagen sowohl die Quantenausbeute (56 ± 2 %) als auch die Halbwertszeit der verzögerten Fluoreszenz ($t_{1/2} = 120 \pm 12 \mu$ s) im Bereich der Vergleichssubstanz sowie literaturbekannter blauer TADF-Emitter.^[19] Abbildung 17 zeigt das normierte Emissionsspektrum. Hier resultierte das energiereichere Maximum höchstwahrscheinlich aus den beiden Carbazol-Donoren, während Indolo[3,2-*b*]carbazol mit einem größeren π -System für die Emission bei 430 nm verantwortlich war. Mit den CIE-Koordinaten ($x = 0,16$; $y = 0,08$) lag die Fluoreszenzfarbe im blauen Spektralbereich. Die Messung der zeitaufgelösten Fluoreszenz zeigte einen signifikanten Anteil verzögerter Emission (ca. 35 %), was zeigt, dass der S_1 - T_1 -Abstand hinreichend gering war, sodass TADF auftrat.

Substanz **35** war damit eines der ersten TADF-Materialien, das auf alternierenden Donor-Akzeptor-Strukturen basierte und gute spektroskopische Eigenschaften zeigte, die eine Verwendung als Emitter ermöglichen.

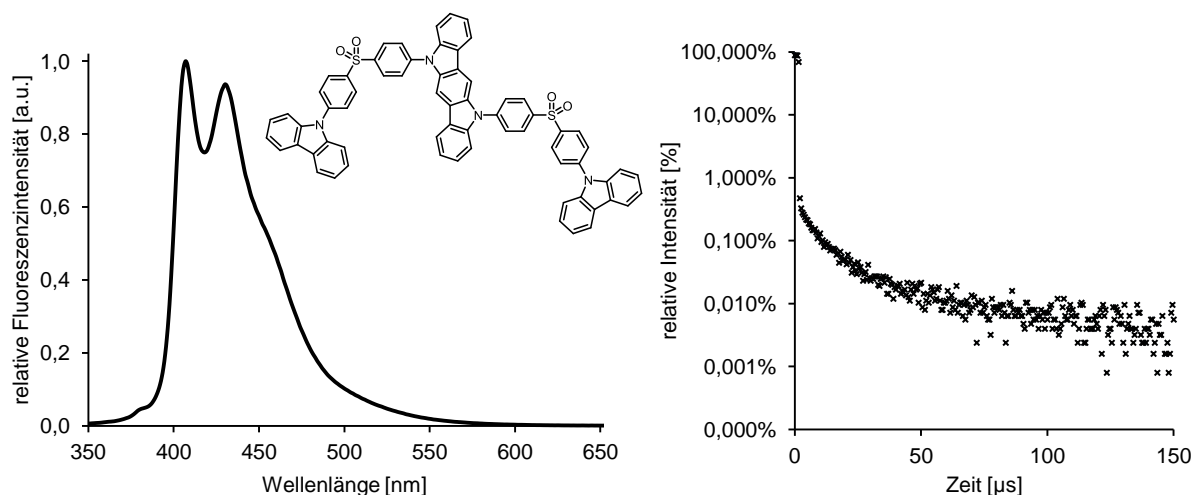


Abbildung 17: Links: normiertes Emissionsspektrum von **35** in Toluol; rechts: normiertes zeitaufgelöstes Emissionsspektrum von **35** in Chloroform.

Bei TADF-Emittern, die als elektronenarmer Teil des Moleküls Benzophenon enthalten, konnten S. Y. Lee *et al.* zeigen, dass die Insertion einer zweiten Akzeptoreinheit den Singulett-Triplett-Abstand senken kann, woraus ebenfalls eine deutliche Verkürzung der Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz resultierte, in diesem Fall um den Faktor vier.^[30] Dieses Konzept wurde nun auf Sulfon-basierte TADF-Materialien übertragen. Zunächst wurden die beiden Sulfongruppen durch eine Biphenyleinheit voneinander getrennt (Verbindung **37**). Diese zeigte jedoch ausschließlich direkt Fluoreszenz (Tabelle 8). Da das RISC nicht möglich war, kam das Material als TADF-Emitter nicht in Frage.

Tabelle 8: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **37** mit Referenz **18**.

Verbindung	18	37
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	391	402
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μs]	90	- ^a
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	65	- ^a
Φ in Toluol [%]	59	63

Fehler: Halbwertszeit: $\pm 10\%$, Quantenausbeute: $\pm 2\%$.

^a kein verzögerter Anteil der Fluoreszenz.

Für eine weitere Substanz mit zwei Sulfongruppen wurde zwischen diesen nur eine einfache Phenyleinheit verwendet (Verbindung **39**, Tabelle 9).

Tabelle 9: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **39** mit Referenz **18**.

Verbindung	18	39
$\lambda_{Em,max}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [nm]	411 / 391 / 385	466 / 427 / 401
$t_{1/2,v}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [μ s]	90 / 200 / 185	30 / 130 / 180
I_v/I_{ges} in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [%]	65 / 35 / $\sim 90^a$	92 / 35 / $\sim 90^a$
Φ in Toluol / PMMA-Film [%]	59 / 62	69 / 72
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,17; 0,03	0,14; 0,09

Fehler: Halbwertszeit: jeweils $\pm 10\%$, Quantenausbeute: $\pm 2\%$ in Lösung, $\pm 4\%$ im Film.

^a Eine genauere Auswertung war nicht möglich, da I_v und I_d nicht exakt voneinander zu trennen waren.

39 besaß in Chloroform mit $30 \pm 3,0 \mu$ s eine deutlich geringere Lebensdauer der Triplett-Zustände als die Referenzverbindung **18** ($90 \pm 9,0 \mu$ s, Tabelle 9). Die weitere Untersuchung bestätigte die kürzere Zeit für den $T_1 \rightarrow S_1$ -Übergang auch in Toluol ($130 \pm 13 \mu$ s gegenüber $200 \pm 20 \mu$ s bei Referenz **18**), im PMMA-Film wurden bei beiden Materialien 180 - 185 μ s erreicht. Die Quantenausbeute konnte mit $69 \pm 2\%$ sowohl in Toluol als auch im Film ($72 \pm 2\%$) um 10% gesteigert werden (Referenz **18**: $59 \pm 2\%$ in Toluol bzw. $62 \pm 2\%$ im Film).

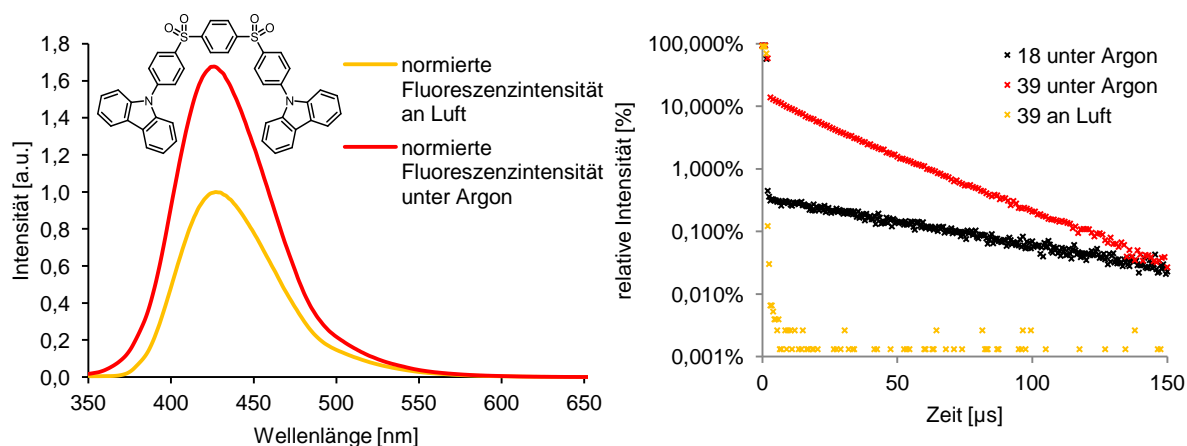


Abbildung 18: Links: normierte Emissionsspektren in Toluol von Verbindung **39** an Luft (orange, Normierung) und nach Entgasen mit Argon (rot); rechts: normierte zeitaufgelöste Emissionsspektren in Chloroform unter Argon von Verbindung **18** (schwarz) und Verbindung **39** (rot) sowie an Luft von Verbindung **39** (orange).

Die in Abbildung 18 dargestellten Emissionsspektren bestätigen die signifikante Intensitätszunahme durch das Entgasen der Lösung ($\Phi_{\text{Luft}} = 41 \pm 2 \%$, $\Phi_{\text{Argon}} = 69 \pm 2 \%$), was die Einbeziehung von Triplett-Zuständen im strahlenden Relaxationsprozess zeigte. Auf Grund des hohen Anteils der verzögerten Fluoreszenz von ca. 92 % an der Gesamtintensität kann davon ausgegangen werden, dass das RISC effizient abläuft. Abbildung 18 demonstriert, dass dieselbe Lösung an Luft keinen langsamen Emissionsanteil aufweist. Zugleich zeigt sie den signifikant höheren Anteil der verzögerten Komponente des Materials **39** im Vergleich zur Referenz **18**. Die Emission der Verbindung mit zwei Sulfongruppen (**39**) lag im blauen Bereich (Abbildung 19). Die CIE-Werte ($x = 0,14$; $y = 0,09$) bestätigen die tiefblaue Emission.

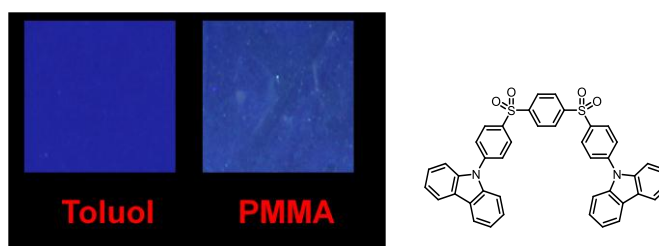
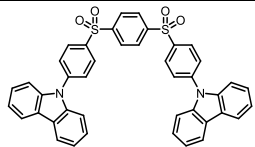
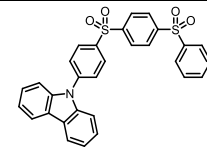


Abbildung 19: Fotos von **39** unter Bestrahlung mit 365 nm; links: Toluollösung, rechts: Film in PMMA-Matrix.

Mit Material **39** war ein neues Sulfon-basiertes Akzeptorsystem entwickelt worden, das alle grundlegenden Eigenschaften an potentielle blaue TADF-Materialien erfüllt: Die Emission wies keinen Grün bzw. Türkisanteil auf, Quantenausbeute und Fluoreszenzlebenszeiten waren so gut, dass sie mit den besten bekannten blauen TADF-Emittern konkurrieren konnten. Mit dem gleichen Donorsystem, nämlich Carbazol, konnten mit dem neuen Material **39** höhere Quantenausbeuten bei zugleich kürzerer Lebenszeit der verzögerten Fluoreszenz erreicht werden als mit dem Referenzsystem **18**. Hierbei war es gelungen, das Konzept eines anderen TADF-Systems, nämlich mit Benzophenon als elektronenziehende Gruppe, zu übertragen: In beiden Fällen wurde durch eine weitere Akzeptoreinheit die Halbwertszeit der verzögerten Fluoreszenz signifikant gesenkt.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Anzahl der Donorgruppen an diesem System hat, wurde ebenfalls das zur symmetrischen Verbindung **39** analoge unsymmetrische Derivat mit nur einem Carbazolsubstituenten (**41**) hergestellt. Tabelle 10 zeigt, dass die spektroskopischen Eigenschaften fast identisch blieben, wenn von zwei Donoren zu einem übergegangen wurde.

Tabelle 10: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **41** mit **39**.

Verbindung		
	39	41
$\lambda_{Em,max}$ in Chloroform / Toluol [nm]	466 / 427	461 / 422
$t_{1/2,v}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [μ s]	30 / 130 / 180	50 / 140 / 205
I_v/I_{ges} in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [%]	92 / 35 / $\sim 90^a$	97 / 23 / $\sim 90^a$
Φ in Toluol / PMMA-Film [%]	69 / 72	70 / 71

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

^a Eine genauere Auswertung war nicht möglich, da I_v und I_d nicht exakt voneinander zu trennen waren.

Da das unsymmetrische Material **41** keine Verbesserungen brachte, jedoch aufwändiger zu synthetisieren war, wurde im Folgenden auf unsymmetrische Strukturen verzichtet.

Die in diesem Kapitel untersuchten Materialien zeigen, dass Konzepte zur Variation einer bestimmten Akzeptorstruktur von TADF-Emittern nicht generell auf andere übertragbar sind. Da insbesondere die Quantenausbeuten häufig Änderungen erfahren, die nicht vorhersagbar sind, können bekannte Variationen lediglich einen Ansatz liefern, wie sich andere Akzeptoren strukturell ändern lassen. Letztlich zeigt erst die Synthese und Untersuchung der Strukturen, ob eine Verbindung als TADF-Emitter in Frage kommt.

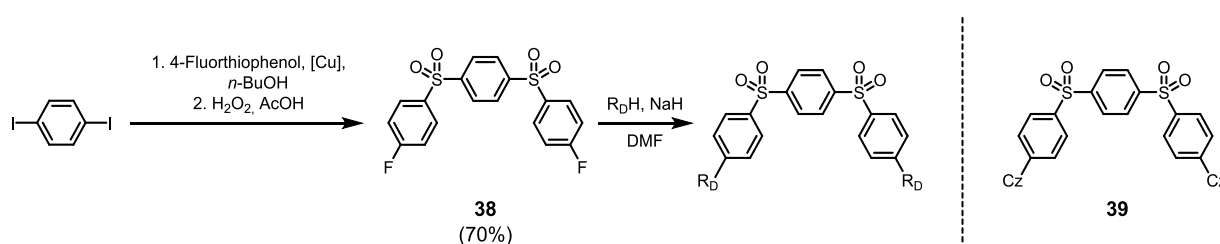
Da Material **39** hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften gezeigt hatte, erschien es sinnvoller, diese Struktur mit verschiedenen Donorsystemen hinsichtlich Quantenausbeute und Fluoreszenzlebenszeiten zu optimieren, statt weitere Akzeptorvariationen zu testen.

4.2 TADF-Materialien: Variationen des Donors

4.2.1 Synthesen der Variationen am Donor

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen zur Variation der Donorstruktur auf Grundlage des im vorherigen Kapitel beschriebenen Materials **39** (Schema 10), bei dem Carbazol als elektronenreicher Molekülteil verwendet worden war.

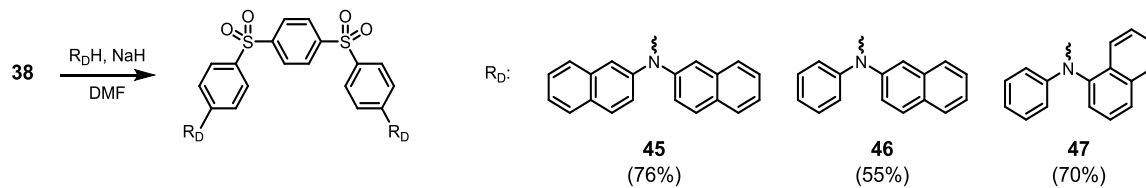
Alle Zielstrukturen konnten aus der Zwischenstufe **38** durch Deprotonierung des Donors und nukleophile Substitution hergestellt werden (Schema 10).



Schema 10: Links: Syntheschema zum Test verschiedener Donorstrukturen, R_D : Donor; rechts: Material **39**, Cz: Carbazol.

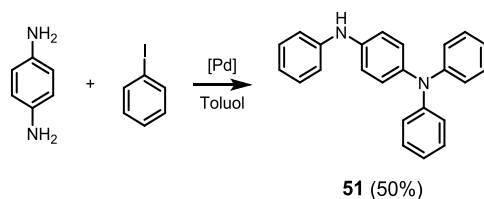
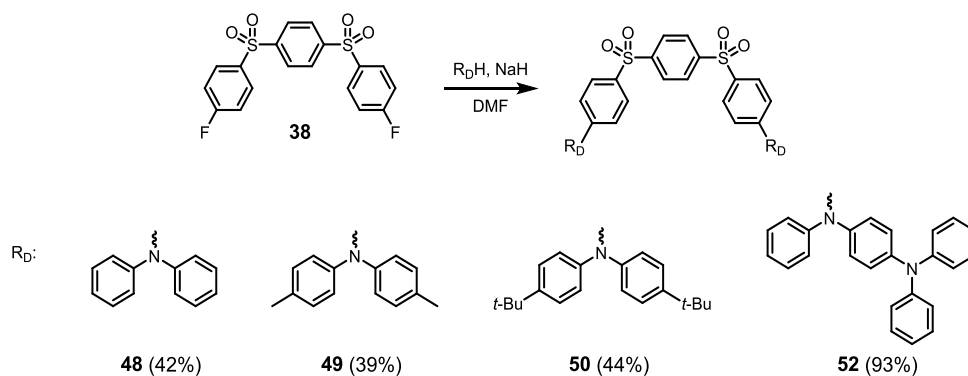
Dazu wurde die Synthese von **38** in den Grammmaßstab hochskaliert, sodass in einem Ansatz über 5 g des Produkts erhalten werden konnten. Die Syntheseroute war ohne die Verwendung teurer Katalysatoren bzw. Katalysatormetalle wie Palladium durchführbar. Als Katalysator kam stattdessen Kupfer zum Einsatz. Durch 4-Fluorothiophenol als Edukt und günstige Reagenzien und Lösungsmittel konnten größere Mengen der Difluorverbindung **38** bereitgestellt werden. An diesem wurden alle folgenden Reaktionen nach einer standardisierten Vorschrift durchgeführt: Der Donor wurde mit Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid deprotoniert, dazu wurde das Edukt **38** gegeben und die Reaktionsmischung mindestens eine Stunde auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte stets per UPLC-MS. Alle getesteten Donoren wurden entweder kommerziell erhalten oder waren in nur einer Stufe zugänglich.

Nach dem zuvor gezeigten Schema wurden zunächst Naphthyl-substituierte Derivate hergestellt (**45 – 47**, Schema 11):



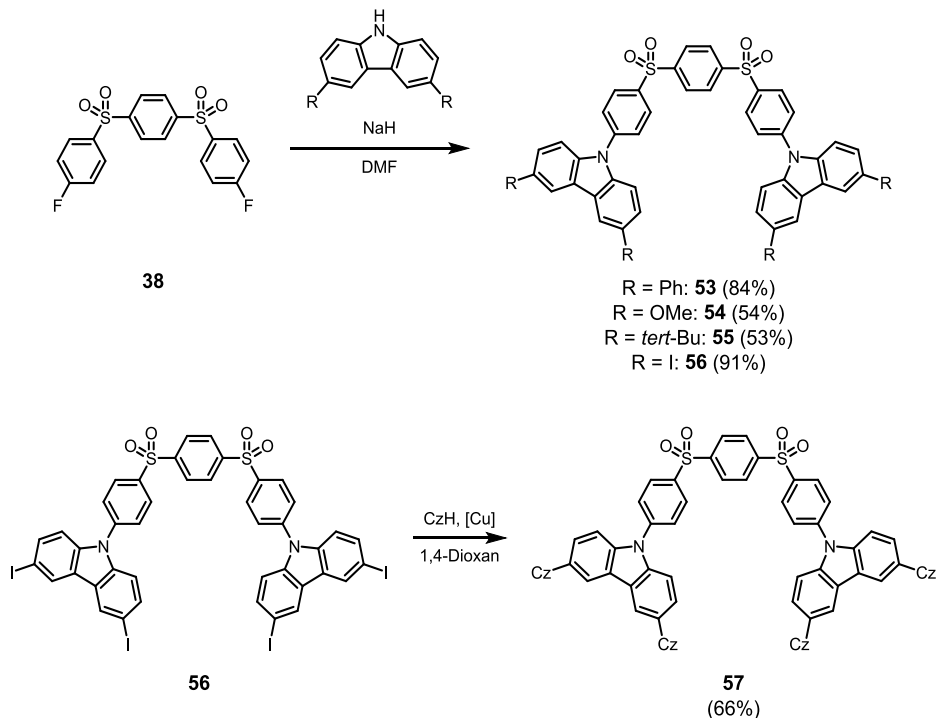
Schema 11: Synthese der Naphthyl-basierten Verbindungen **45 - 47**, R_D : Donor.

Im Folgenden wurden Diphenylamin sowie in den 4-Positionen substituierte Derivate mit dem Difluorderivat **38** umgesetzt (**48 – 50** und **52**, Schema 12). Die für **52** notwendige Donorverbindung **51** wurde aus 1,4-Diphenylendiamin und Iodbenzol in einer dreifachen Palladium-katalysierten Buchwald-Hartwig-Kupplung synthetisiert (Schema 12).



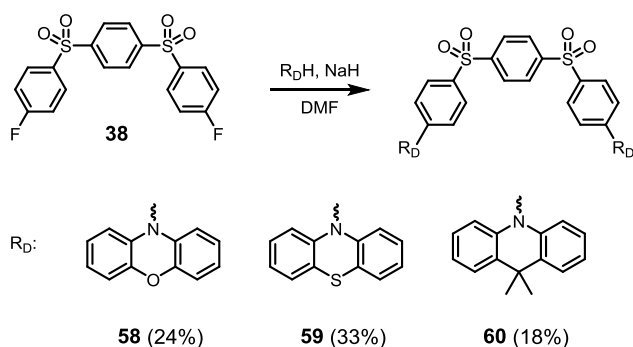
Schema 12: Synthese der Diphenylamin-basierten Verbindungen **48 – 50** und **52** sowie der Vorstufe **51**, R_D : Donor.

Ebenso wurden Carbazolderivate, die in den 3,6-Positionen substituiert waren (Phenyl, Methoxy, *tert*-Butyl), mit der Zwischenstufe **38** zur Reaktion gebracht (**53 – 55**, Schema 13). Mit 3,6-Diodcarbazol wurde Verbindung **56** dargestellt. An dieser wurden die Iodpositionen mit Carbazol Kupfer-katalysiert zur Endstufe **57** gekuppelt.



Schema 13: Synthese der Carbazol-basierten Verbindungen **53 - 57**, R_D: Donor, Cz: Carbazol.

Um den zentralen Fünfring bei Carbazol als Donor durch einen Sechsring zu ersetzen, wurden Phenoxazin, Phenothiazin und 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin deprotoniert und mit Verbindung **38** umgesetzt (**58 – 60**, Schema 14).



Schema 14: Synthese der Verbindungen **58 – 60**, R_D: Donor.

Um den sterischen Anspruch des Carbazol-Donors zu erhöhen, wurden am Carbazol Substituenten an den 1- bzw. 8-Positionen eingeführt. Dass Reste an diesen Stellen eine sterische Hinderung nach sich ziehen, konnten M. Gantenbein *et al.* am Beispiel von 4,4'-Bis(9-carbazolyl)biphenyl (CBP, **61**) zeigen. In dem häufig als Matrix in OLEDs verwendeten Material ersetzten sie Carbazol durch 1,8-Dimethylcarbazol und erhielten Verbindung **62** (Abbildung 20), wodurch sie eine stärkere Verdrehung des Donors zur Biphenyleinheit erreichen konnten.^[62]

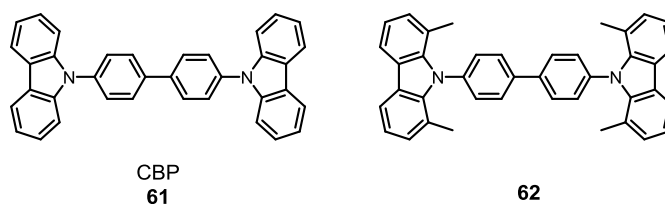
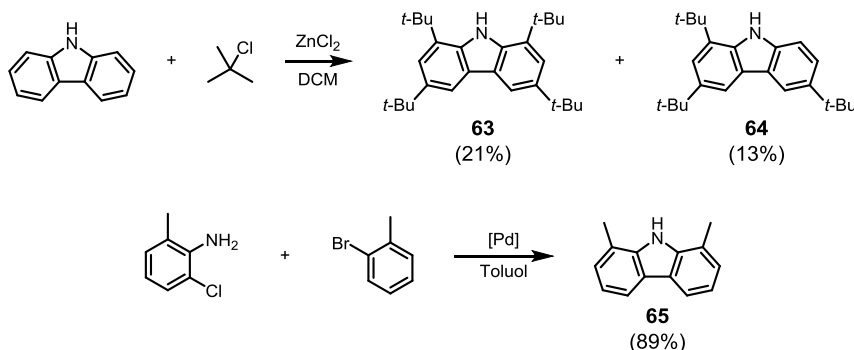


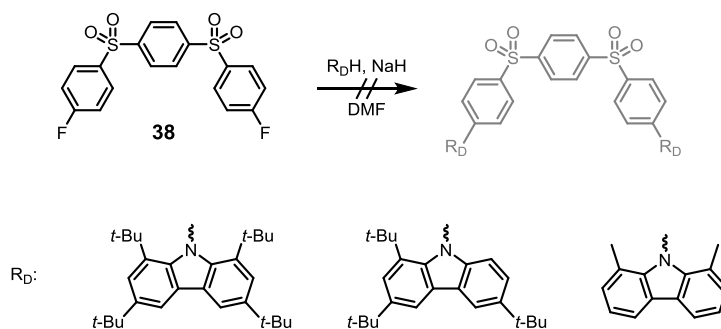
Abbildung 20: 4,4'-Bis(9-carbazolyl)biphenyl (CBP, **61**) und Derivat mit 1,8-Dimethylcarbazol (**62**).^[62]

Zum einen wurde Carbazol mittels einer drei- bzw. vierfachen Friedel-Crafts-Alkylierung mit *tert*-Butylgruppen substituiert (**63** und **64**, Schema 15). 1,8-Dimethylcarbazol (**65**, Schema 15) konnte durch eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung unter C-H-Aktivierung gewonnen werden.^[63]



Schema 15: Synthese der 1,(8)-substituierten Carbazol-Derivate **63**, **64** und **65**.

Es wurde versucht, mit den drei oben dargestellten Carbazol-Derivaten eine nukleophile aromatische Substitution an der Difluorverbindung **38** durchzuführen (Schema 15). Da keine der Synthesen erfolgreich war, wurden für 1,8-Dimethylcarbazol (**65**) mehrere Testreaktionen durchgeführt, deren Bedingungen in Tabelle 11 dargestellt sind.



Schema 16: Versuchte Umsetzung von **63**, **64** und **65** mit **38**, R_D: Donor.

Bei Standardbedingungen (Eintrag 1) konnte mittels UPLC-MS kein Produkt nachgewiesen werden. Bei längerer Reaktionsdauer zeigte das UPLC-MS-Spektrum zwar die Masse des Produktes, allerdings nur zu ca. 3 % (Eintrag 2). Der größte Teil des Eduktes war nicht bzw. nur einfach umgesetzt worden. Im nächsten Test wurde die Reaktionsmischung auf 130 °C statt auf 100 °C erhitzt (Eintrag 3). Die Reaktion wurde bei Erreichen der Temperatur jedoch rasch schwarz. Die Reaktionskontrolle bestätigte die Zersetzung.

Tabelle 11: Getestete Bedingungen zur Umsetzung von 1,8 Dimethylcarbazol (**65**) mit **38**.

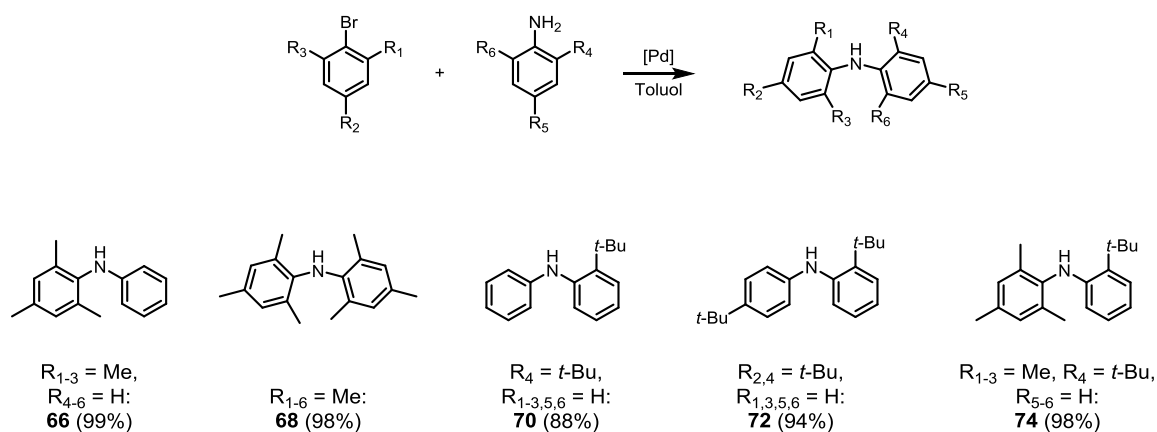
Eintrag	Lösungs- mittel	Base	Temperatur	Reaktions- dauer	Reaktions- kontrolle (UPLC-MS)
1	DMF	NaH	100 °C	1 h	keine Reaktion
2	DMF	NaH	100 °C	24 h	ca. 3 % Produkt
3	DMF	NaH	130 °C	0,5 h	Zersetzung
4	DMSO	NaH	100 °C	24 h	wenige % Produkt
5 ^[62]	DMF	Cs ₂ CO ₃	150 °C	12 h	ca. 5 % Produkt

Für Eintrag 4 wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) an Stelle von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) verwendet. Das geänderte Lösungsmittel führte jedoch nicht zum Erfolg. In einem letzten Versuch (Eintrag 5) wurde auf die Verwendung von Natriumhydrid verzichtet. M. Gantenbein *et al.* hatten 1,8-Dimethylcarbazol mit Nitrobenzol-Derivaten in *N,N*-Dimethylformamid mit Caesiumcarbonat als Base bei 150 °C in 12 Stunden umgesetzt.^[62] Auch bei diesem Versuch konnten nur wenige Prozent Produkt per UPLC-MS nachgewiesen werden.

Möglicherweise reicht der elektronenziehende Effekt der Sulfongruppe nicht aus, um eine schnelle Reaktion des sterisch anspruchsvollen 1,8-Dimethylcarbazols zu ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese durchführbar ist. Durch Optimierung der Bedingungen könnte vermutlich auch eine höhere Ausbeute erreicht werden. Um ein Produkt aber als Emittermaterial in OLEDs testen zu können, müssen mehrere hundert Milligramm in einer einfachen Synthese herstellbar sein. In diesem Fall schien es kaum möglich, kosten- und zeiteffizient sinnvolle Mengen der Endstufe herstellen zu können, zumal die Synthese des 1,8-Dimethylcarbazols (**65**) vergleichsweise teuer ist.

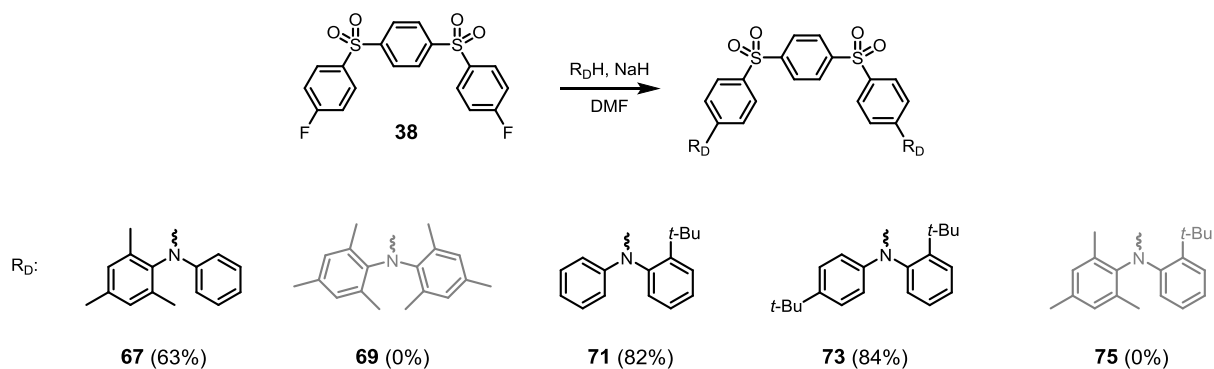
Eine alternative Syntheseroute über eine Metall-katalysierte Kupplung des Donors mit einem Bromaryl, um so die Donor-Akzeptor-Bindung aufzubauen, schien noch weniger aussichtsreich, da jedes Katalysatorsystem zusätzlichen Raum einnimmt und den sterischen Anspruch im Vergleich zur aromatischen nukleophilen Substitution im Verlauf des Reaktionspfades zusätzlich erhöhen würde. Parallel waren Versuche mit sterisch anspruchsvollen Diphenylamin-Derivaten unternommen worden, die im Folgenden beschrieben werden. Da diese deutlich erfolgreicher verlaufen waren, wurde darauf verzichtet, weitere Testansätze mit 1,8-Dimethylcarbazol durchzuführen.

Diese Diphenylamin-Derivate wurden durch Buchwald-Hartwig-Kupplungen von substituiertem Brombenzol an Anilinderivate synthetisiert (Schema 17).



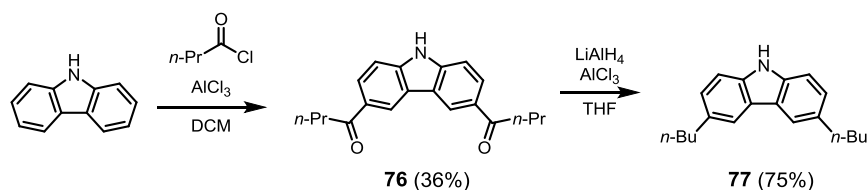
Schema 17: Synthesen der Diphenylamin-basierten Donoren mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

Die hergestellten Donoren wurden nach der Standardvorschrift deprotoniert und mit Zwischenstufe **38** in *N,N*-Dimethylformamid erhitzt (Schema 18). Mit Mesitylen als einer der aromatischen Substituenten am Stickstoff gelang die Umsetzung nur, wenn der zweite Phenylring unsubstituiert war (Reaktion von **66** zu **67**). Mit weiteren Alkylresten am zweiten aromatischen Ring konnte mittels UPLC-MS keine Reaktion nachgewiesen werden (Reaktionen von **68** zu **69** sowie **74** zu **75**, Schema 18).



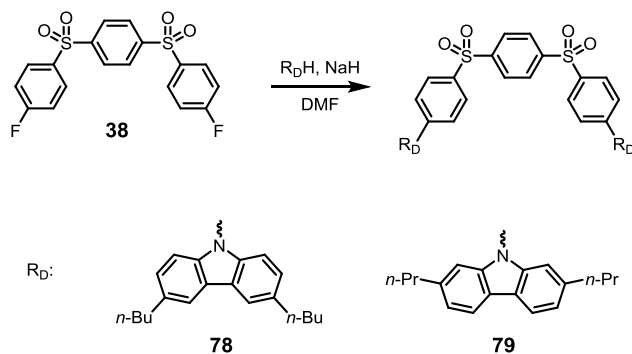
Schema 18: Synthesen sterisch anspruchsvoller Donoren; Verbindungen **69** und **75**: Synthesen nicht erfolgreich, R_D : Donor.

Um Materialien mit guter Löslichkeit zu erhalten, wurde 3,6-Di-*n*-butylcarbazol (**77**) hergestellt (Schema 19). Dazu wurde zunächst an Carbazol eine Friedel-Crafts-Acylierung mit Butyrylchlorid und Aluminiumchlorid durchgeführt. Die so entstandene Diketoverbindung **76** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid zum alkylierten Carbazol **77** reduziert.^[64]



Schema 19: Synthese von 3,6-Di-*n*-butylcarbazol (**77**).

Dieses sowie 2,7-Di-*n*-propylcarbazol, das von Dr. Jan Freudenberg zur Verfügung gestellt worden war, wurden nach der erprobten Methode erfolgreich mit Zwischenstufe **38** zur Reaktion gebracht (**78** und **79**, Schema 20).



Schema 20: Synthesen der Verbindungen **78** und **79**, R_D : Donor.

4.2.2 Spektroskopische Eigenschaften der Variationen am Donor

Als Referenzsystem für die Variation der Donorstrukturen diente Carbazol als Donor (Verbindung **39**, Abbildung 21). Mit den spektroskopischen Eigenschaften dieses Materials wurden alle folgenden Substanzen dieses Kapitels verglichen.

Häufig können die Eigenschaften wie Quantenausbeute oder Fluoreszenzlebenszeiten verbessert werden, indem die Donorstärke der elektronenreichen Molekülteile erhöht wird.^[31] Dies kann beispielsweise durch eine Vergrößerung des konjugierten Systems oder elektronenschiebende Substituenten am Donor geschehen. Für den ersten Ansatz ist die Verwendung von Naphthylamin-basierten Derivaten als elektronenreiche Einheit eine der einfachsten Möglichkeiten. Daher wurden die Verbindungen **45 - 47** hergestellt (Abbildung 21).

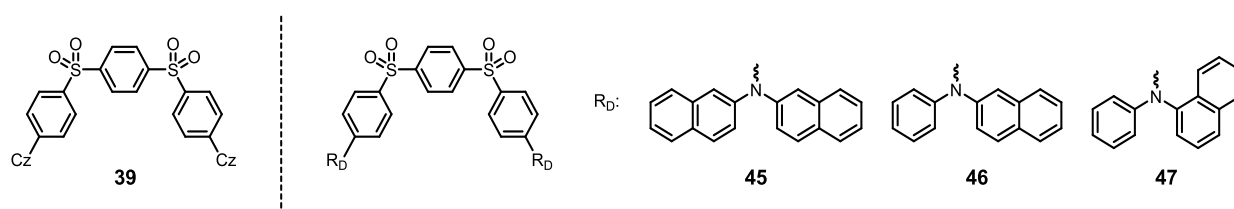


Abbildung 21: Links: Strukturen der Referenzverbindung **39** mit Carbazol als Donor; rechts: Struktur der Naphthyl-basierten Verbindungen **45 - 47**, R_D: Donor.

Mit zwei Naphthalin-Substituenten am Stickstoff (**45**) zeigte das Material keine verzögerte Fluoreszenz, da das RISC nicht mehr ausreichend möglich war, sodass es als TADF-Emitter nicht in Frage kam (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **45 - 47** mit Referenz **39**.

Verbindung	39	45	46	47
Donor				
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	427	466	462	461
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	30	- ^a	16	14
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	92	- ^a	33	55
Φ in Toluol [%]	69	35	51	51

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

^a kein verzögerter Anteil in der Fluoreszenz.

Daher wurde gegenüber **45** für die folgenden Derivate (**46**, **47**) ein Naphthylrest durch Phenyl ersetzt. Die Messwerte zeigten, dass es nur einen geringen Unterschied macht, ob Naphthalin über die 1- oder 2-Position an das Stickstoffatom gebunden ist (Tabelle 12). In beiden Fällen sank die Quantenausbeute auf $51 \pm 2 \%$ gegenüber der Referenz **39** ($69 \pm 2 \%$) ab, stieg jedoch im Vergleich zum Dinaphthyl-Derivat **45** ($35 \pm 2 \%$). Die Lebenszeiten der angeregten Zustände waren mit 14 - 16 μs im Vergleich zu bekannten blauen TADF-Emittern kurz.^[24]

Es lässt sich festhalten, dass mit Naphthylamin als Donor die Farbe der Fluoreszenz bathochrom verschoben werden konnte, gleichzeitig erhöhte sich aber der Anteil der angeregten Zustände, die strahlungslos relaxieren. Da der Austausch eines Naphthyls durch Phenyl die Quantenausbeute erhöht hatte, bestand die nächste Variation darin, auch die zweite Naphthylgruppe zu ersetzen. Sollte sich der Trend fortsetzen, müsste dieses Material dann eine Quantenausbeute deutlich über 50 % bei zugleich relativ kurzer Fluoreszenzlebenszeit haben. Daher wurden im Folgenden Diphenylamin-Derivate als Donor getestet.

Zunächst wurde unsubstituiertes Diphenylamin (Verbindung **48**, Abbildung 21) den zuvor untersuchten Naphthyl-basierten Donoren gegenübergestellt. Als Substituenten wurden dann in *para*-Position zum Stickstoff unterschiedlich stark elektronenschiebende Reste verwendet. Während Methylgruppen nur einen geringen positiven induktiven Effekt hatten (Verbindung **49**), war dieser mit *tert*-Butylresten stärker ausgeprägt (Verbindung **50**). Einen positiven mesomeren Effekt besaß Derivat **52** mit einem weiteren Aminrest am Diphenylamin.

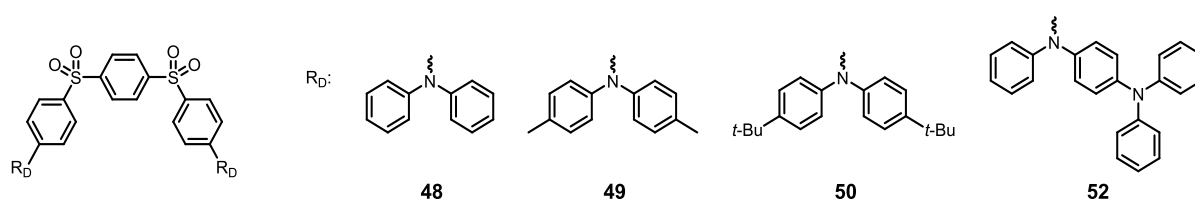
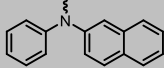
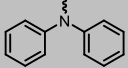


Abbildung 22: Strukturen der Diphenylamin-basierten Verbindungen **48 – 50** und **52**, R_D: Donor.

Der zuvor vermutete Trend, dass aus der Verkleinerung des konjugierten Systems eine höhere Quantenausbeute resultiert, konnte bestätigt werden: Mit Diphenylamin als Donor (**48**) lag sie mit $64 \pm 2 \%$ deutlich höher als mit allen Naphthyl-basierten Donoren (maximal $51 \pm 2 \%$). Die Halbwertszeit der verzögerten Fluoreszenz war mit $15 \pm 1,5 \mu\text{s}$ unverändert kurz und der Anteil dieser mit ca. 90 % deutlich höher (Abbildung 21). Die Emission lag im gewünschten blauen Bereich (Abbildung 21). Während die übrigen Werte bereits besser

waren als die der meisten bekannten blauen TADF-Emitter, musste im Folgenden versucht werden, die Quantenausbeute noch weiter zu steigern.

Tabelle 13: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **48** mit Verbindung **46**.

Verbindung	46	48
Donor		
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	462	452
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	16	15
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	33	90
Φ in Toluol [%]	51	64

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

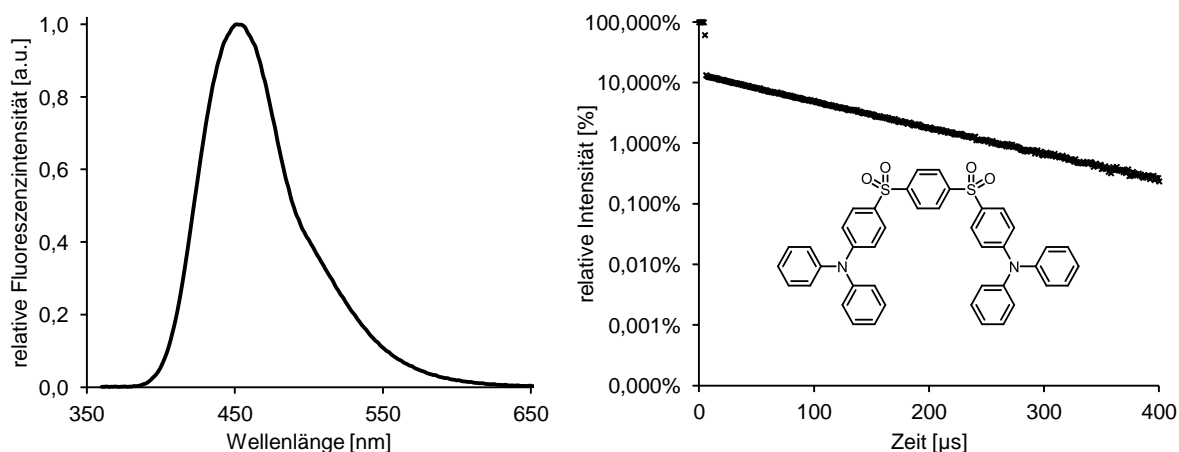


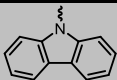
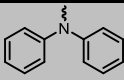
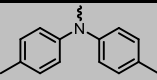
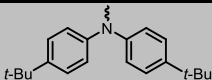
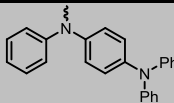
Abbildung 23: Links: normiertes Emissionsspektrum von **48** in Toluol; rechts: normiertes zeitaufgelöstes Emissionsspektrum von **48** in Chloroform.

Da eine Vergrößerung des aromatischen Systems keinen Erfolg gezeigt hatte, wurde die Elektronendichte des Donors durch elektronenschiebende Substituenten gesteigert. Methylreste (Verbindung **49**) hatten noch keinen positiven Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften (Tabelle 13).

Daher wurden als nächstes *tert*-Butylsubstituenten verwendet (Verbindung **50**). Für Sulfonbasierte TADF-Materialien hatten Zhang *et al.* gezeigt, dass Bis(4-*tert*-butylphenyl)amin als Donor statt dem unsubstituierten Diphenylamin die Quantenausbeute um 8 % erhöhen konnte.^[19] Tatsächlich konnte sie damit auch am hier untersuchten neuen Akzeptorsystem um ca. 9 % auf 73 ± 2 % gesteigert werden. Dieser Wert war sogar höher als bei Verwendung von Carbazol als Donor (Verbindung **39**: 69 ± 2 %). Fluoreszenzlebenszeit ($50 \pm 5,0$ μ s) und

Emissionsmaximum (466 nm) erreichten ebenfalls Werte, die Substanz **50** als potentiellen blauen TADF-Emitter qualifizierten. Dass die Emission fast vollständig aus verzögerter Fluoreszenz resultierte, ließ auf einen effizienten Triplett-Singulett-Übergang schließen. Um eine zeiteffiziente Analyse zu ermöglichen, wurde die detaillierte Untersuchung erst durchgeführt, nachdem die besten Derivate durch die ersten Tests identifiziert worden waren.

Tabelle 14: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **48 – 50** und **52** mit Verbindung **39**.

	39	48	49	50	52
Donor					
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	427	452	465	466	473
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	30	15	40	50	30
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	92	90	93	99	24
Φ in Toluol [%]	69	64	63	73	5
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,14; 0,09	0,13; 0,21	0,14; 0,33	0,14; 0,34	0,24; 0,39

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

Um die Elektronendichte durch einen mesomeren Effekt noch weiter zu erhöhen, wurde ein Stickstoff-Substituent am Diphenylamin-Donor eingeführt (Verbindung **52**). Da jedoch die Quantenausbeute drastisch auf ca. 5 % abgesunken war, kam das Material als Emitter in OLEDs nicht in Frage.

Nachdem mit Diphenylamin-Derivaten als Donor die Quantenausbeute bereits auf – für blaue TADF-Emitter – gute Werte über 70 % gesteigert werden konnte und eine höhere Rigidität des Donorsystems in der Regel zu noch höheren Werten führt, wurden im Folgenden Carbazol(-Derivate) als elektronenreichen Teil des TADF-Systems getestet. Da (substituiertes) Carbazol die gängigste Klasse an Donoren darstellt, konnte auf Strukturen zurückgegriffen werden, die bereits in anderen TADF-Materialien verwendet worden waren.

Als erstes Zielmolekül wurde **53** mit 3,6-Diphenylcarbazol als Donor untersucht (Abbildung 24). Im Vergleich mit Carbazol als elektronenreiche Einheit konnte damit noch keine Verbesserung erreicht werden, die Quantenausbeute sank sogar leicht auf 61 ± 2 % (Tabelle 15).

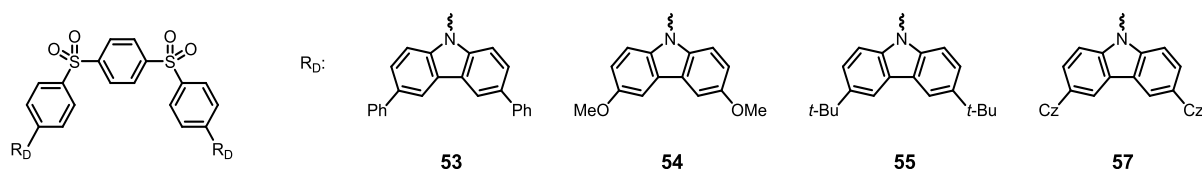


Abbildung 24: Strukturen der Carbazol-basierten Verbindungen **53** – **55** und **57**, R_D: Donor, Cz: Carbazol.

Tabelle 15: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **53** – **55** und **57** mit Verbindung **39**.

Verbindung	39	53	54	55	57
Donor					
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	427	452	511	448	467
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	30	40	5,0	30	60
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	92	90	45	95	38
Φ in Toluol [%]	69	61	41	78	65
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,14; 0,09	0,13; 0,19	0,20; 0,49	0,13; 0,16	0,14; 0,34

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

Eines der besten bekannten blauen TADF-Emittermaterialien beinhaltet 3,6-Dimethoxycarbazol als Donor (**8**, Kapitel 2.2.3).^[20] Dieses Material zeigte kurze Halbwertszeiten der verzögerten Fluoreszenz (93 μ s in Toluol) und einen besonders niedrigen Abstand zwischen erstem angeregtem Singulett- und Triplett-Zustand von 0,21 eV.^[20] Durch die höhere Donorstärke kam es zwar zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums von 391 nm (Verbindung **18**, s. Kapitel 4.1.2) zu 445 nm (Wert aus der Literatur, Verbindung **8**,^[20] was 3103 cm^{-1} entspricht. Bei einer ähnlichen Verschiebung mit dem neuen Akzeptorsystem mit zwei Sulfongruppen könnte die Farbe jedoch noch knapp im blauen Bereich liegen.

Daher wurde auch für das neu entwickelte Akzeptorsystem 3,6-Dimethoxycarbazol als Donor verwendet (Verbindung **54**). Die Lebensdauer der angeregten Triplett-Zustände konnte in diesem System ebenfalls signifikant reduziert werden ($t_{1/2} = 5,0 \pm 0,5$ μ s, Tabelle 15). Die Lumineszenz erfuhr jedoch eine deutlich stärkere Verschiebung um 3850 cm^{-1} , sodass das Maximum mit 511 nm in Toluol bereits im grünen Spektralbereich lag. Für grüne Emitter waren jedoch schon viel mehr Substanzen bekannt, die kurze Fluoreszenzlebenszeiten mit

hohen Quantenausbeuten kombinieren, als dies bei blauen der Fall war. So zeigte bereits eines der ersten veröffentlichten TADF-Emittermaterialien eine Quantenausbeute von 94 % – bei einem Emissionsmaximum von 511 nm.^[12] Verbindung **54** wies aber nur 41 ± 2 % Quantenausbeute auf, weshalb sie für weitere Untersuchungen nicht ausgewählt wurde.

Nachdem *tert*-Butyl als Substituent an Diphenylamin als Donor bereits die Quantenausbeute des Materials erhöht hatte (vgl. Verbindung **50**), wurde dieser auch an Carbazol getestet (Verbindung **55**). Damit konnte die Quantenausbeute um ca. 9 % (gegenüber unsubstituiertem Carbazol) auf 78 ± 2 % gesteigert werden. Geschwindigkeit und Effizienz des RISC blieben unverändert gut (Tabelle 15) und auch die Emission lag im gewünschten blauen Bereich was auch die CIE Koordinaten bestätigten ($x = 0,13$; $y = 0,16$).^{4, [65]}

Ein weiterer Donor, der mit Triazin als Akzeptor erfolgreich Verwendung in TADF-Emittern fand, ist 3,6-(Biscarbazolyl)carbazol (Verbindung **57**).^[27] Gegenüber dem unsubstituierten Carbazol (**39**) hatte sich die Quantenausbeute kaum verändert (**57**: 65 ± 2 %, **39**: 69 ± 2 %). Der Singulett-Triplett-Übergang war dagegen deutlich ineffizienter geworden, was sich in dem niedrigen Anteil der verzögerten Fluoreszenz von 38 ± 10 % zeigte.

Die Untersuchung von Donorgruppen, die alle aus anderen TADF-Materialien bekannt waren, zeigt, dass die Effekte oft nicht direkt übertragbar sind, wenn bei gleichem Donor das Akzeptorsystem gewechselt wird. Als Substituenten an Carbazol führten beispielsweise zwei *tert*-Butylgruppen bei Sulfonsystemen zu einer höheren Quantenausbeute,^[19] während sie bei Dicyanobenzol als Akzeptor durch die Substitution sogar sank.^[66] Methoxygruppen erwiesen sich mit einer Sulfongruppe als elektronenarmen Teil als nützlich, um den Singulett-Triplett-Übergang zu beschleunigen (Verbindung **8**).^[20] Mit zwei Sulfongruppen trat dieser Effekt zwar ebenso ein, jedoch sank die Quantenausbeute erheblich stärker. Dies macht deutlich, dass die entscheidenden Eigenschaften von TADF-Emittern kaum exakt vorhersagbar sind, wenngleich bekannte Variationen auch bei den Donoren eine Idee geben, welche an einem neuen Akzeptorsystem aussichtsreich sein könnten.

Nachdem im vorherigen Abschnitt vor allem der elektronische Einfluss durch Donoren mit unterschiedlicher Elektronendichte untersucht worden war, wurden nun sterische Effekte getestet. Weder Diphenylamin noch Carbazol weisen einen besonders hohen sterischen Anspruch an der Molekülseite auf, die in Richtung Phenylring des Akzeptors gerichtet ist. Für eine thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz ist es aber essentiell, dass elektronenreiche und -arme Teile des Moleküls nicht in Konjugation stehen, da diese einen charge-transfer-Übergang unmöglich machen würde. Dies kann erreicht werden, indem beide Teile

⁴ Während der Arbeit erschien von M. Liu *et al.* eine Veröffentlichung, die mit Verbindung **55** eine OLED mit einer externen Quanteneffizienz von 11,7 % zeigte. [65] Liu, M.; Seino, Y.; Chen, D.; Inomata, S.; Su, S.-J.; Sasabe, H.; Kido, J. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 16353.

durch sterische Effekte zueinander verdreht stehen. Indem der zentrale Fünfring des Carbazols durch einen Sechsring ersetzt wird, verringert sich der Winkel zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen der Phenylringe und erhöht den Platzbedarf in Richtung des Akzeptors (Abbildung 25).



Abbildung 25: Vergleich des sterischen Anspruchs der *ortho*-Wasserstoffatome von Carbazol (links) mit Phenoxazin (rechts).

Auch hierzu waren aus anderen TADF-Materialien Donoren bekannt: Neben Phenoxazin^[56,67] fand auch 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin^[67] Verwendung, beide auch mit Diphenylsulfon als Akzeptor. Neben diesen beiden wurde auch Phenothiazin eingesetzt, um die in Abbildung 26 gezeigten Materialien herzustellen.

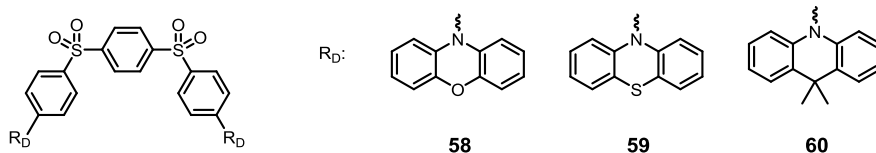


Abbildung 26: Strukturen der Verbindungen **58** – **60**, R_D: Donor.

Tabelle 16: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **58** – **60** mit Verbindung **39**.

Verbindung	39	58	59	60
Donor				
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol [nm]	427	550	565	460
$t_{1/2,v}$ in Chloroform [μ s]	30	- ^a	^b	1,8 / 16 ^c
I_v/I_{ges} in Chloroform [%]	92	- ^a	5	51
Φ in Toluol [%]	69	5	10	56

^a kein verzögerter Anteil in der Fluoreszenz.

^b Anteil der verzögerten Komponente für eine Auswertung zu gering.

^c zwei verzögerte Komponenten.

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

Bei Verwendung von Phenoxazin als Donor (Verbindung **58**) konnte keine verzögerte Fluoreszenz gemessen werden (Tabelle 16). Die strahlende Relaxation verlief also nicht über Triplett-Zustände. Auch im Fall von Phenothiazin (Verbindung **59**) lagen erster angeregter

Singulett- und Triplett-Zustand energetisch wohl zu weit auseinander. Die zeitaufgelöste Lumineszenzmessung enthielt zwar einen langsamen Anteil, dieser lag jedoch unter 10 % der Gesamtintensität. Zudem war die Quantenausbeute mit 10 ± 2 % gering und die Emission bereits im grünen Bereich.

Zuletzt wurde 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridin als Donor eingesetzt (Verbindung **60**). Die Fluoreszenz stammte je zu ungefähr der Hälfte aus direkter und verzögerter Komponente. Letztere hatte zwei verzögerte Komponenten mit Halbwertszeiten von $1,8 \pm 0,2$ μ s bzw. $16 \pm 1,6$ μ s. Hier kam es also zu zwei verschiedenen verzögerten Relaxationsprozessen, was dafür spricht, dass es unterschiedliche Wege des Triplett-Singulett-Übergangs geben muss, die hier beide auftreten, aber unterschiedlich schnell ablaufen. Die Quantenausbeute lag bei 56 %, womit sie niedriger war als diejenige von Material **39** mit Carbazol als Donor.

Insgesamt konnte durch den Ansatz, den sterischen Anspruch durch die *ortho*-Wasserstoffatome zu erhöhen, keine Verbesserung erzielt werden, da alle Quantenausbeuten gegenüber der Carbazol-Verbindung **39** deutlich gesunken waren.

Da die bisher besten Werte hinsichtlich Quantenausbeute und verzögerter Fluoreszenz stets mit Diphenylamin- oder Carbazol-Derivaten als Donor erreicht worden waren, erschien es am aussichtsreichsten, diese hinsichtlich des sterischen Anspruchs weiter zu optimieren. Die Synthese von Zielverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Carbazol-Derivaten gestaltete sich als problematisch (vgl. Kapitel 4.2.1). Daher wurden Diphenylamin mit Substituenten verwendet, die aus sterischen Gründen die Verdrehung zur Akzeptoreinheit erhöhen. Die Phenylringe des Diphenylamins mussten folglich an den 2,6-Positionen substituiert werden. Da Substituenten mit einem positiven induktiven, nicht aber mesomeren Effekt, bisher die besten Ergebnisse gezeigt hatten, wurden auch hierfür Methyl-Gruppen ausgewählt. Desweiteren konnte der sterische Anspruch weiter erhöht werden, indem *tert*-Butylgruppen als Reste an der 2-Position von Diphenylamin verwendet wurden.

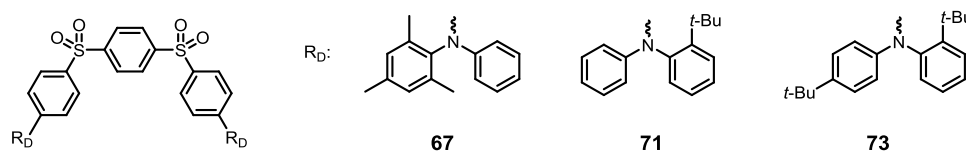
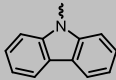
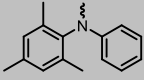
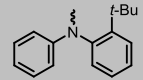
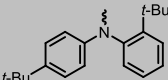


Abbildung 27: Strukturen der Verbindungen **67**, **71** und **73**, R_D : Donor.

Abbildung 27 zeigt die hergestellten und untersuchten Strukturen. Synthesen mit Alkylsubstituenten an beiden Phenylringen waren nicht erfolgreich (vgl. Kapitel 4.2.1). Material **67**

zeigte gute spektroskopische Eigenschaften (Tabelle 17). Hervorzuheben ist vor allem die Quantenausbeute von $79 \pm 2 \%$ (in Toluol). Die verzögerte Komponente der Fluoreszenz hatte in Chloroform zwar eine relativ lange Halbwertszeit von $95 \pm 9,5 \mu\text{s}$, der Anteil war mit $80 \pm 10 \%$ an der Gesamtfluoreszenz aber hoch. Da die im ersten Schritt ermittelten Messwerte vielversprechend waren, wurde Substanz **67** genauer untersucht. Während der Singulett-Triplett-Übergang in Chloroform noch relativ effizient war, zeigte sich in Toluol, dass ein unpolares Lösungsmittel diesen deutlich erschwert (Abbildung 28). Die Fluoreszenz stammte fast vollständig (ca. 97 %) aus direkter Fluoreszenz. Dieser große Unterschied zwischen den Solventien ist ein Hinweis, dass bei diesem Material ^3CT -Zustände eine besonders große Rolle spielen. Die Population dieser ist in Chloroform erleichtert, da die intramolekularen Ladungen besser stabilisiert werden als es in Toluol der Fall ist. Das Emissionsspektrum, welches mit einer Verzögerung von 50 ns nach der Anregung gemessen wurde, zeigte, dass die verzögerte Lumineszenz aus dem gleichen angeregten Zustand resultierte wie die direkte Fluoreszenz und es sich somit um verzögerte Fluoreszenz handelte.

Tabelle 17: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **67**, **71** und **73** mit Verbindung **39**.

Verbindung	39	67	71	73
Donor				
$\lambda_{\text{Em,max}}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [nm]	466 / 427 / 401	476 / 452 / 399	473 / 443 / 425	482 / 454 / 432
$t_{1/2,v}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [μs]	30 / 130 / 180	95 / 70 / 210	50 / 15 / 180	70 / 20 / 185
I_v/I_{ges} in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [%]	92 / 35 / $\sim 90^a$	80 / 3 / $\sim 80^a$	95 / 20 / $\sim 90^a$	98 / 31 / $\sim 90^a$
Φ in Toluol / PMMA-Film / Toluol an Luft [%]	69 / 72 / 36	79 / 80 / 43	82 / 81 / 41	80 / 82 / 41
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,14; 0,09	0,13; 0,19	0,14; 0,15	0,13; 0,22

Fehler: Halbwertszeit: $\pm 10 \%$, Quantenausbeute: $\pm 2 \%$ in Lösung, $\pm 4 \%$ im Film.

^a Eine genauere Auswertung war nicht möglich, da direkte und verzögerte Komponente nicht exakt voneinander zu trennen waren.

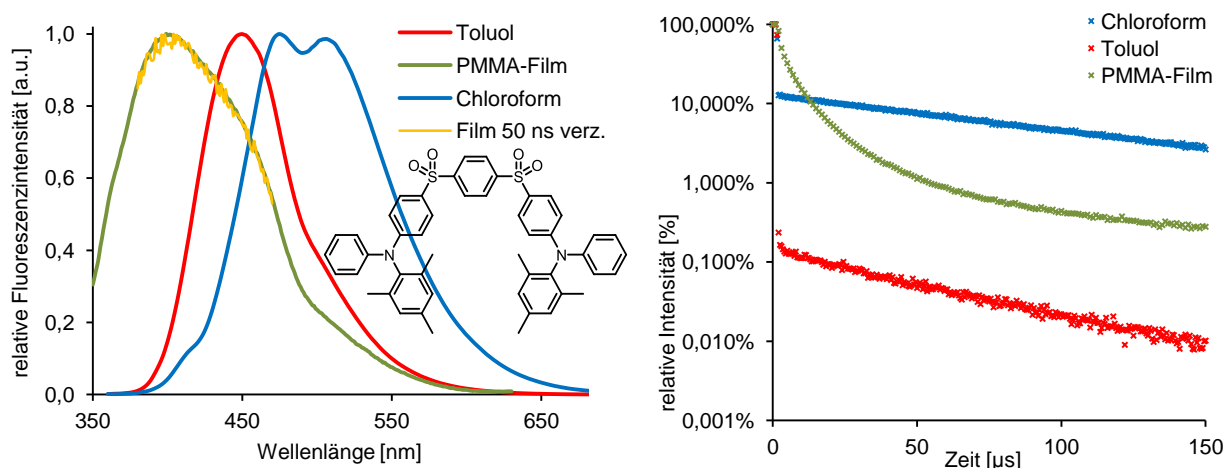


Abbildung 28: Links: normierte Emissionsspektren von Verbindung **67**, rechts: normierte zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren unter Argon von Verbindung **67**; jeweils in Chloroform (blau), Toluol (rot), PMMA-Film (grün) und PMMA-Film mit 50 ns Verzögerung (gelb).

Im Film in einer PMMA-Matrix war die Lebenszeit erwartungsgemäß deutlich länger ($210 \pm 21 \mu\text{s}$), da die Relaxation im Festkörper in der Regel langsamer stattfand. Im Film resultierte die Fluoreszenz aber wieder zum größten Teil (ca. 80 %, Tabelle 17) aus der verzögerten Komponente. Man kann also davon ausgehen, dass das ISC bei dieser Substanz in polaren Lösungsmitteln und im Film effizient abläuft. Die Quantenausbeute erreichte im Film $80 \pm 4 \%$, was für blaue TADF-Materialien einen sehr guten Wert darstellt. Die Emission lag mit einem Maximum von 452 nm und CIE von $x = 0,13$; $y = 0,19$ (in Toluol) im blauen Bereich, im Film sogar bei 399 nm. Damit handelte es sich um eine der aussichtsreichsten Substanzen für OLED-Emitter.

In Abbildung 29 sind die Fluoreszenzfarben der Materialien **67**, **71** und **73** in Toluol und im PMMA-Film anhand von Fotos dargestellt. In keinem Fall wies die Emission einen nennenswerten Grünanteil auf.

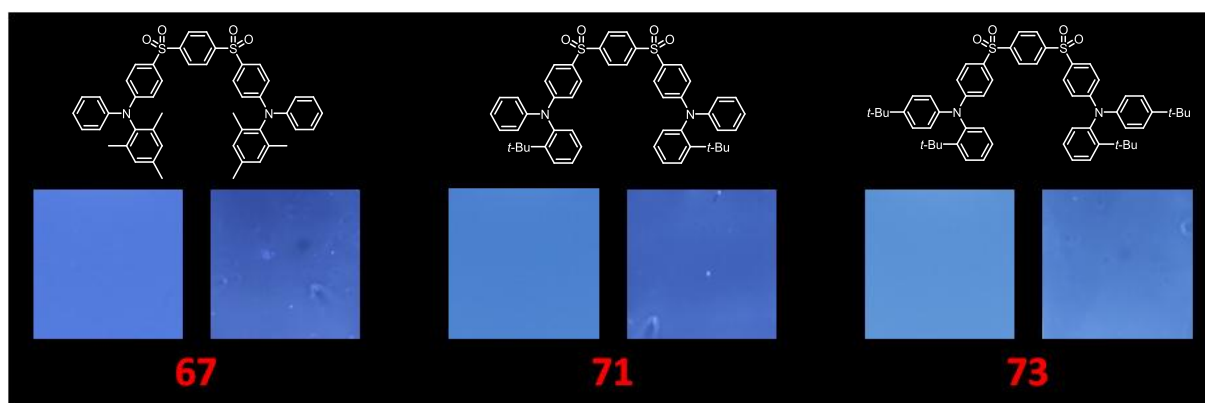


Abbildung 29: Fotos unter UV-Licht ($\lambda_{\text{Anregung}} = 365 \text{ nm}$), jeweils links: Toluollösung, rechts: Film in PMMA-Matrix; linkes Paar: **67**, mittleres Paar: **71**, rechtes Paar: **73**.

Die beiden anderen Derivate mit sterisch anspruchsvollen, *tert*-Butyl-substituierten Diphenylamin-Donoren (**71** und **73**) zeigten insgesamt ähnliche spektroskopische Eigenschaften. Die Quantenausbeuten lagen sowohl in Lösung (Toluol) als auch im Film (PMMA-Matrix) bei je ca. 80 %. Die verzögerten Fluoreszenzkomponenten konnten in Toluol auf $15 \pm 1,5 \mu\text{s}$ (**71**) bzw. $20 \pm 2,0 \mu\text{s}$ (**73**) gegenüber $130 \pm 13 \mu\text{s}$ beim Carbazolderivat **39** erheblich reduziert werden. Der Anteil der länger dauernden Lumineszenz war in Chloroform und PMMA-Film hoch (90 - 100 %) und sank wie bei den übrigen Materialien in Toluol deutlich auf ca. 20 % (**71**) bzw. ca. 31 % (**73**) ab. Der Grund liegt auch hier in der geringeren Polarität des Lösungsmittels, der Übergänge erschwert, die dreifach entartete charge-transfer-Zustände (^3CT) einbeziehen. Die Quantenausbeute gehörte mit durchgehend ca. 80 % erneut zu den höchsten, die mit blau emittierenden TADF-Materialien bisher beobachtet worden waren. In Abbildung 30 sind die Emissionsspektren sowie die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren der Verbindungen **71** und **73** in Chloroform, Toluol und im PMMA-Film dargestellt.

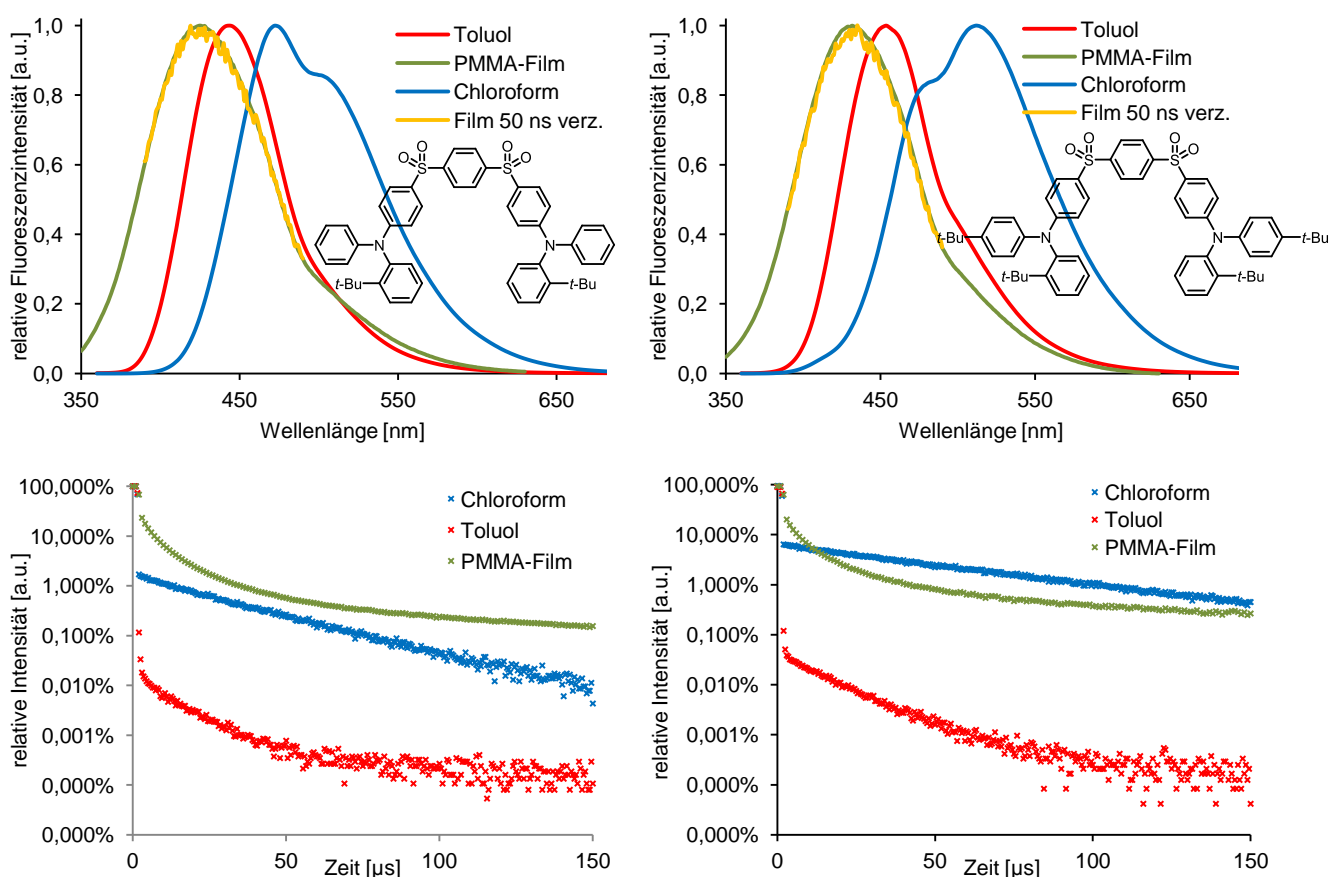


Abbildung 30: Links oben: normierte Emissionsspektren von Verbindung **71**, rechts oben: normierte Emissionsspektren von Verbindung **73**, links unten: normierte zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren unter Argon von Verbindung **71**, rechts: normierte zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren unter Argon von Verbindung **73**; jeweils in Chloroform (blau), Toluol (rot), PMMA-Film (grün) und PMMA-Film mit 50 ns Verzögerung (gelb).

Um die zuvor diskutierten Substanzen in OLEDs verwenden zu können, konnten sie durch Gasphasenabscheidung, d.h. durch Resublimation aus dem Vakuum, oder durch Prozessierung aus Lösung aufgebracht werden. Die Flüssigprozessierung bietet dabei den Vorteil, dass sie deutlich günstiger, zeiteffizienter und in (fast) beliebiger Größe durchführbar ist. Während die neuen Diphenyl-basierten TADF-Materialien bereits eine ausreichende Löslichkeit (z.B. in Chlorbenzol > 5 mg/ml) aufwiesen, um sie in Zusammenarbeit mit InnovationLab GmbH in flüssigprozessierten OLEDs einsetzen zu können, waren die Substanzen, die Carbazol(-Derivate) als Donoren verwendeten, in der Regel schlecht löslich. Dies ist auf die größere Rigidität von Carbazol im Vergleich zu Diphenylamin zurückzuführen. Insbesondere mit 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol als elektronenreiche Einheit (Verbindung **60**) konnte weniger als 1 mg/ml in Toluol oder Chlorbenzol gelöst werden. Diese Konzentration wäre nicht ausreichend gewesen, um homogene Filme, die für eine gute Effizienz von OLEDs Voraussetzung sind, herzustellen. Alkylsubstituenten haben sich allerdings für dieses TADF-System als sinnvoll erwiesen, um vor allem die Quantenausbeute zu steigern. Die Lösung bestand daher darin, an Stelle von *tert*-Butylgruppen, welche die Löslichkeit in diesem Fall verringerten, *n*-Butyl- oder *n*-Propylreste zu nutzen, welche als Löslichkeitsvermittler dienen. Als Donoren wurden 3,6-Di-*n*-butylcarbazol (Verbindung **78**) sowie 2,7-Di-*n*-propylcarbazol (Verbindung **79**) verwendet (Abbildung 31).

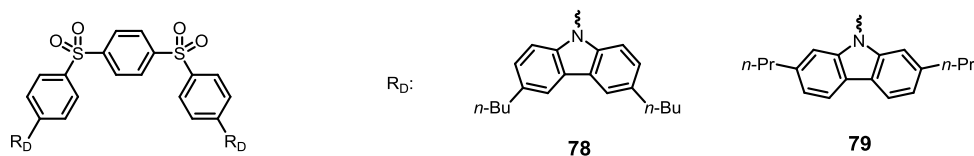
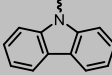
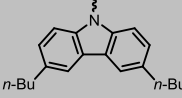
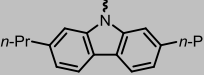


Abbildung 31: Strukturen der Verbindungen **78** und **79**, R_D: Donor.

Von den synthetisierten Verbindungen **78** und **79** wurden spektroskopische Untersuchungen vorgenommen (Tabelle 18). Bereits die ersten Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz in Chloroform sowie der Quantenausbeute in Toluol zeigten, dass es kaum einen Unterschied für die Lumineszenzeigenschaften machte, an welcher Position Carbazol substituiert war (Abbildung 32). Beide Derivate zeigten spektroskopische Eigenschaften, die größtenteils mit denen der Verbindung **39**, die Carbazol ohne Substituenten als Donor besitzt, übereinstimmten.

Tabelle 18: Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **78** und **79** mit Verbindung **39**.

Verbindung	39	78	79
Donor			
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol / PMMA-Film [nm]	427 / 401	449 / 421	429 / n.b.
$t_{1/2,v}$ in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [μ s]	30 / 130 / 180	25 / 50 / 190	25 / n.b. / n.b.
I_v/I_{ges} in Chloroform / Toluol / PMMA-Film [%]	92 / 35 / ~ 90 ^a	94 / 72 / ~ 90 ^a	93 / 51 / n.b.
Φ in Toluol / PMMA-Film / Toluol an Luft [%]	69 / 72 / 36	70 / 74 / 38	68 / n.b. / n.b.
CIE-Koordinaten in Toluol [x; y]	0,14; 0,09	0,13; 0,18	0,14; 0,10

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 % in Lösung, ± 4 % im Film.

^a Eine genauere Auswertung war nicht möglich, da direkte und verzögerte Komponente nicht exakt voneinander zu trennen waren.

n.b.: nicht bestimmt.

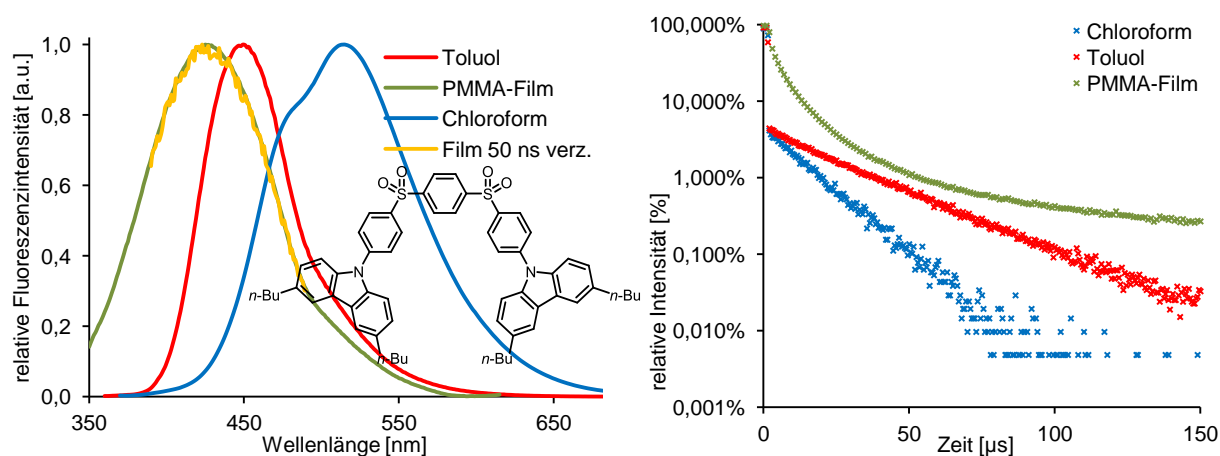


Abbildung 32: Links: normierte Emissionsspektren von Verbindung **78**, rechts: normierte zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren unter Argon von Verbindung **78**; jeweils in Chloroform (blau), Toluol (rot), PMMA-Film (grün) und PMMA-Film mit 50 ns Verzögerung (gelb).

Wie K. Karon *et al.* erst 2015 ausführlich untersuchten, sind in Carbazol die 3- und 6-Positionen aktiviert, da sie sterisch nicht gehindert sind (wie die 1- und 8-Positionen), zugleich aber elektronenreicher als die 2- und 7-Positionen sind.^[68] Eine Dimerisierung findet ebenfalls stets über die 3,6-Positionen statt. Reaktionen finden auch elektrochemisch induziert – unter eben den Bedingungen, wie sie in OLEDs zu finden sind – genau an dieser Stelle statt. Es ist daher sinnvoll, 3,6-substituierte Carbazol-Derivate in OLEDs zu ver-

wenden, um eine chemische Degradation zu vermeiden, solange es keinen entscheidenden Vorteil bringt, diese Positionen unsubstituiert zu lassen. Dieser war beim Vergleich von **78** (3,6-Substitution) mit **79** (2,7-Substitution) nicht erkennbar (Tabelle 18). Durch Cyclovoltammetriemessungen beider Substanzen konnte die elektrochemische Zersetzung von Material **79** nachgewiesen werden (Abbildung 33).

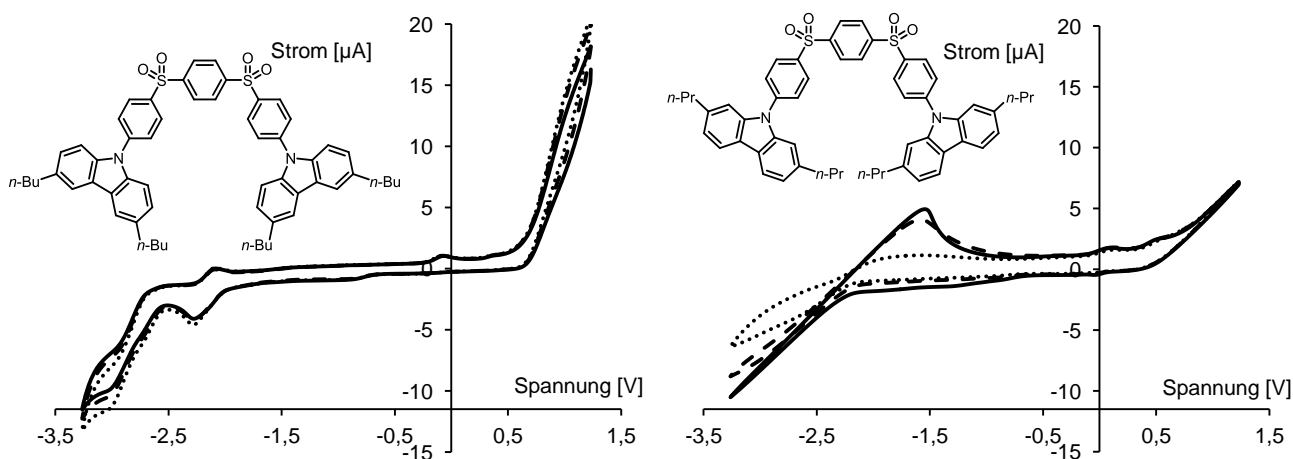


Abbildung 33: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **78** (links) und **79** (rechts); 1. Zyklus: durchgezogene Linie, 2. Zyklus: gestrichelte Linie, 3. Zyklus: gepunktete Linie.

Während die 3,6-substituierte Verbindung **78** ein reversibles Cyclovoltogramm zeigte, verschwand der Reduktionspeak auf Grund der 2,7-Substitution bei **79** innerhalb von drei Zyklen vollständig (Abbildung 33). Durch die Reaktion, die an den 2,7-Positionen stattfand,^[68] war die elektrochemische Stabilität des Materials sehr gering, wodurch eine Verwendung in OLEDs nicht sinnvoll war. Weiter spektroskopische Messungen wurden daher an Substanz **79** nicht durchgeführt.

Die Quantenausbeute von Derivat **78** mit 3,6-Di-*n*-butylcarbazol als Donor lag mit $70 \pm 2 \%$ in Toluol bzw. $74 \pm 2 \%$ im PMMA-Film einige Prozent niedriger als mit den zuvor untersuchten sterisch anspruchsvollen Diphenylamin-Derivaten, die jeweils ca. 80 % gezeigt hatten. Der Übergang zwischen angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen war hingegen effizienter, was sich darin zeigte, dass der Anteil verzögerter Fluoreszenz an der gesamten Lumineszenz sogar in Toluol, worin das ISC/RISC behindert wird, mit $72 \pm 10 \%$ ungewöhnlich hoch war (mit Diphenylamin-Derivaten $\leq 31 \pm 10 \%$). Bei Verbindung **78** sank die Quantenausbeute in Lösung ebenso wie bei den Diphenylamin-Derivaten **67**, **71** und **73** deutlich, wenn sie nicht entgast worden war. Dies zeigt, dass die strahlende Relaxation zumindest teilweise über Triplett-Zustände abläuft, da diese durch Sauerstoff, der im Grundzustand ebenfalls als Triplett vorliegt, deaktiviert werden, was zu einer Fluoreszenzlöschung führt.

Auf Grundlage der photophysikalischen Untersuchungen wurden nun diejenigen Materialien ausgewählt, die die besten Eigenschaften zeigten, um als blau-emittierende Emitter in OLEDs verwendet zu werden. Allen Substanzen gemeinsam war die Kombination aus hoher Quantenausbeute ($\geq 70\%$ in Toluol und PMMA-Film), einer kurzen Abklingzeit der verzögerten Fluoreszenz ($\leq 100\ \mu\text{s}$ in Chloroform und Toluol) sowie einem hohen Anteil dieser ($\geq 80\%$ in Chloroform und PMMA). Dabei war vor allem die hohe Quantenausbeute von Interesse, da bislang wenige blaue TADF-Emitter bekannt waren, die über 70% erreichten. Außerdem musste die Löslichkeit hinreichend gut sein ($\geq 5\ \text{g/ml}$ in Toluol), um sie aus Lösung prozessieren zu können und die Emission im blauen Spektralbereich liegen. Diese Kriterien erfüllten vier der zuvor untersuchten Verbindungen (Abbildung 34):

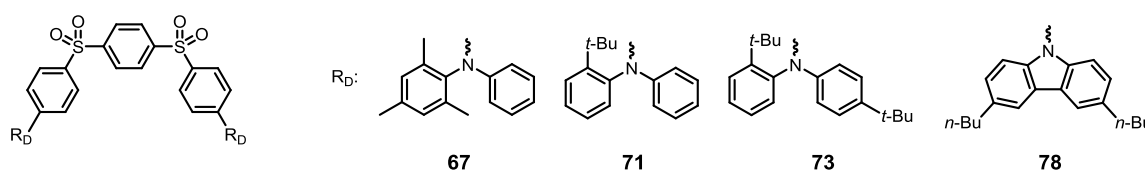
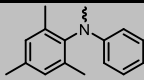
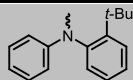
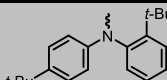
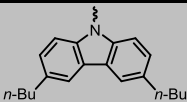


Abbildung 34: Verbindungen, die auf Grund der photophysikalischen Eigenschaften für weitere Untersuchungen ausgewählt wurden.

Um ein Material in einer OLED verwenden zu können, ist es essentiell, die energetische Lage der Molekülgrenzorbitale zu kennen. Zum einen wurden für die vier ausgewählten Verbindungen DFT-Rechnungen (Spartan10, B3LYP, 6-311+G**) durchgeführt, indem eine Geometrieoptimierung durchgeführt wurde. Außerdem wurden cyclovoltammetrische (CV) Messungen durchgeführt, mittels derer das Reduktionspotential in Lösung (Dichlormethan) bestimmt wurde. Durch Photoelektronenspektroskopische Messungen (PESA) wurden die Energien der HOMOs experimentell ermittelt.⁵ Ebenfalls in Lösung (Toluol) wurde die optische Bandlücke bestimmt, indem aus dem UV/Vis-Spektrum die Absorptionskante bestimmt wurde. Bei $-196\ ^\circ\text{C}$ wurde die Emission in erstarrtem 2-Methyltetrahydrofuran detektiert. Das Maximum der Lumineszenz, die bei dieser Temperatur vorwiegend aus Phosphoreszenz stammt, stellt in guter Näherung die Differenz zwischen erstem angeregtem Triplett-Zustand und Grundzustand dar. Alle Messwerte sind in Tabelle 19 dargestellt.

⁵ Die PESA-Messungen wurden von Dr. Stefan Höfle am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt.

Tabelle 19: Berechnete und gemessene Werte zur Lage der Energieniveaus von **67**, **71**, **73** und **78**.

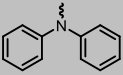
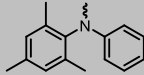
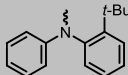
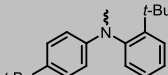
Verbindung	67	71	73	78
Donor				
HOMO (berechnet) [eV]	- 5,75	- 5,80	- 5,70	- 5,81 ¹
LUMO (berechnet) [eV]	- 2,08	- 2,16	- 2,08	- 2,50 ¹
HOMO-LUMO-Abstand (berechnet) [eV]	3,67	3,64	3,62	3,30
Reduktionspotential (CV) [eV] ²	- 2,52	- 2,49	- 2,38	- 2,51
HOMO (PESA) [eV]	- 5,78	- 5,79	- 5,71	- 5,78
S ₁ -S ₀ -Abstand/ optische Band- lücke (Absorption in Lösung) [eV]	3,21	3,23	3,21	3,18
T ₁ -S ₀ -Abstand (Tiefemperaturmessung) [eV]	2,79	2,76	2,78	2,86
T ₁ -S ₁ -Abstand (ΔE(S ₁ -S ₀) – ΔE(T ₁ -S ₀)) [eV]	0,42	0,47	0,43	0,32

¹ Die Rechnungen wurden mit Methyl an Stelle von Butyl als Substituenten am Carbazol durchgeführt.

² Die Cyclovoltammogramme sind im Anhang dargestellt.

Die Energien, die mittels PESA-Messungen für die Lage der höchsten besetzten Grenzorbitale ermittelt wurden, stimmten gut mit den durch DFT-Rechnungen vorhergesagten überein. Durch die höhere Donorstärke des Carbazols lag die Energiedifferenz zwischen erstem angeregten Singulett- und Triplett-Zustand bei Verbindung **78** (3,6-Di-*n*-butylcarbazol als Donor) mit 0,32 eV ca. 0,10 eV niedriger als für die Diphenylamin-Derivate.

Tabelle 20: Berechnete Winkel zwischen den Phenylringen des Donors und den Sulfon-substituierten der Verbindungen **67**, **71** und **73** im Vergleich mit Verbindung **48**.

	48	67	71	73
Donor				
Winkel [°]	47,0 / 48,6	40,3 / 69,5	48,6 / 79,8	53,5 / 60,8
Φ in Toluol [%]	64	79	82	80

Fehler: Halbwertszeit: ± 10 %, Quantenausbeute: ± 2 %.

Die quantenmechanischen Rechnungen zeigten für alle vier Verbindungen, dass die HOMOs auf den elektronenreichen Molekülbereichen des Diphenylamins bzw. Carbazols lokalisiert sind, die LUMOs dagegen auf dem Akzeptor-Kern (Abbildung 35). Durch die theoretische Geometrieoptimierung konnten zudem die Winkel zwischen den Phenylringen der Diphenylamin-basierten Verbindungen (**67**, **71** und **73**, Tabelle 19) zum Sulfon-substituierten Ring ermittelt werden. Identische Rechnungen wurden für Verbindung **48** (mit unsubstituiertem Diphenylamin als Donor) durchgeführt. Ohne Substituenten ergab die optimierte Geometrie Winkel von $47,0^\circ$ bzw. $48,6^\circ$. Für Verbindung **67** wurden Winkel von $40,3^\circ$ (Phenylsubstituent) bzw. $69,5^\circ$ (Mesitylsubstituent) ermittelt. Zwar war die Konjugation eines Ringes zum Sulfon-Akzeptorsystem etwas stärker, durch die wesentlich größere Verdrehung des zweiten Ringes war aber insgesamt eine bessere Unterbrechung der Konjugation zu erwarten. Eben dies ist ja für den intramolekularen Ladungstransfer und damit die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz notwendig. Im Fall von Material **71** betragen die errechneten Winkel $48,6^\circ$ und $79,8^\circ$, für Substanz **73** sogar $53,5^\circ$ sowie $60,8^\circ$. In allen Fällen war die Konjugation also gegenüber dem Derivat mit unsubstituiertem Diphenylamin (**48**) stärker unterbrochen, was die TADF-Eigenschaften verbesserte. Dies konnte auch durch die spektroskopischen Messwerte bestätigt werden. Insbesondere die Quantenausbeuten konnten durch die sterische Verdrehung deutlich um ca. 15 % gesteigert werden (Tabelle 19).

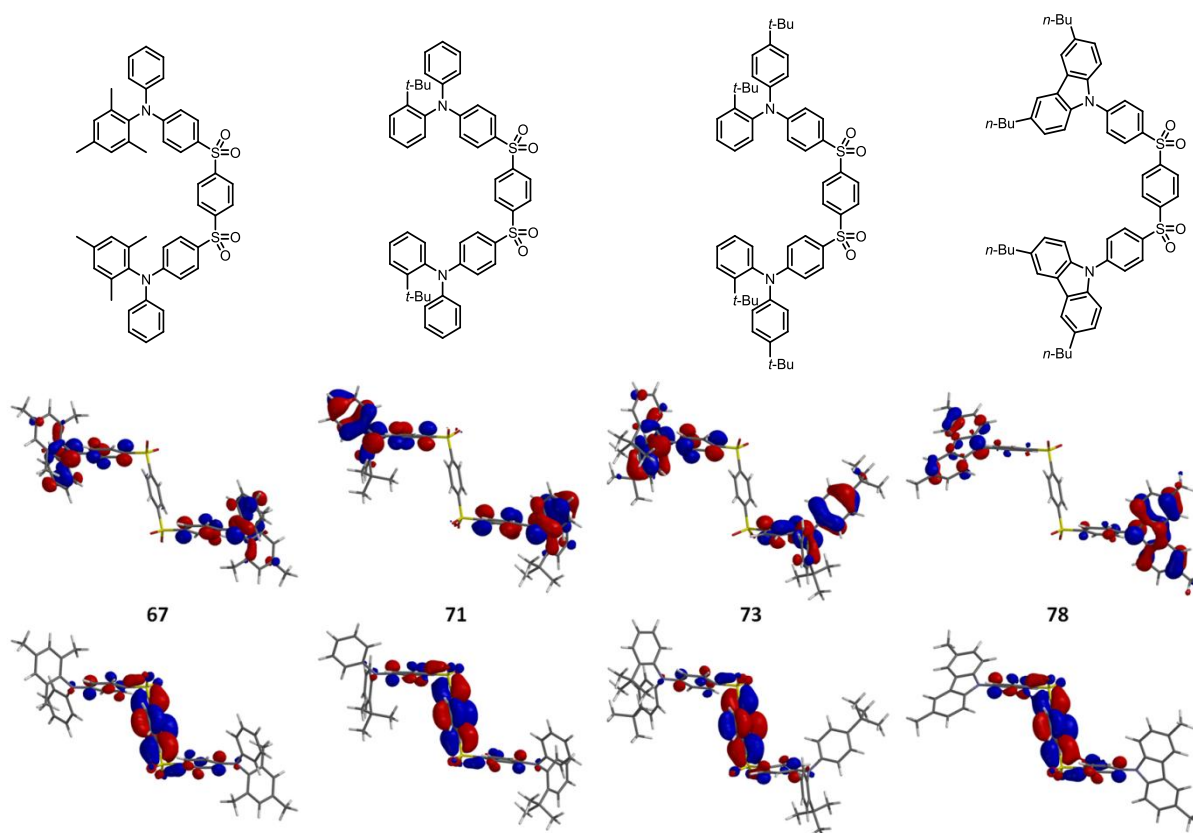


Abbildung 35: Lage der HOMOs (oben) und LUMOs (unten) nach den DFT-Rechnungen, Berechnung mit Spartan B3LYP 6 311+G**, optimierte Geometrie, Verbindungen **67**, **71**, **73** und **78**.

Nachdem alle vier Substanzen reversible Cyclovoltammogramme gezeigt hatten, was für eine hohe elektronische Stabilität sprach, wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Auch wenn keine Prozessierung aus dem Vakuum geplant war, für die die Sublimierbarkeit entscheidend wäre, erhält man durch diese Messung doch eine Aussage über die Stabilitäten der Substanzen. Als thermisch besonders stabil stellte sich dabei das Carbazolderivat **78** heraus. Es zeigte beim Erhitzen unter Inertgas erst ab ca. 380 °C einen Massenverlust. Bei Verbindung **67** trat bei ca. 170 °C ein Massenverlust von ungefähr 5 % auf. Die vollständige Zersetzung fand bei etwa 400 °C statt. Diese Substanz war daher für eine Flüssigprozessierung besser geeignet, da eine unzersetzte Sublimation vermutlich schwierig wäre. Stabiler war Verbindung **71**, das bis ca. 280 °C keine Änderung in der Masse zeigte. Ähnlich verhielt sich Material **73**, was die hohe thermische Stabilität dieser beiden Substanzen zeigte.⁶

Nachdem von den vier ausgewählten Materialien sowohl die spektroskopischen Messwerte in Lösung und Filmen als auch die Energieniveaus ermittelt worden waren, wurden damit durch die InnovationLab GmbH OLEDs gebaut.⁷ In einem ersten Schritt sollte der prinzipielle Aufbau mit nur einem Emitter getestet werden. Daher wurde zunächst mit Standardmaterialien ein Aufbau aus ITO (Anode), PEDOT:PSS als Lochleitermaterial, Verbindung **78** (Carbazol-Derivat) als Emitter, TPBI als Elektronenleitermaterial sowie eine Kathode aus Aluminium gewählt (Abbildung 36 und Abbildung 37). Die Schichtdicken sind ebenfalls in Abbildung 36 angegeben. Der Emitter wurde durch Rotationsbeschichtung aus Toluol aufgetragen, alle übrigen Materialien wurden aufgedampft.

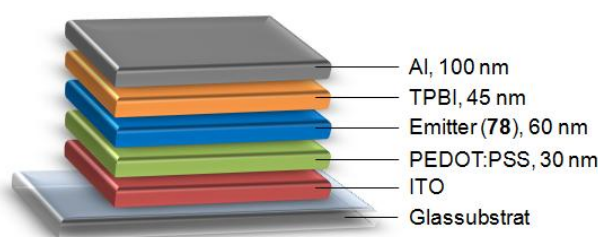


Abbildung 36: Aufbau der OLED mit Verbindung **78**.

⁶ Die Spektren der thermogravimetrischen Analysen sind im Anhang gezeigt.

⁷ Die OLEDs wurden durch Nils Jürgensen in Laboren der InnovationLab GmbH gebaut und charakterisiert.

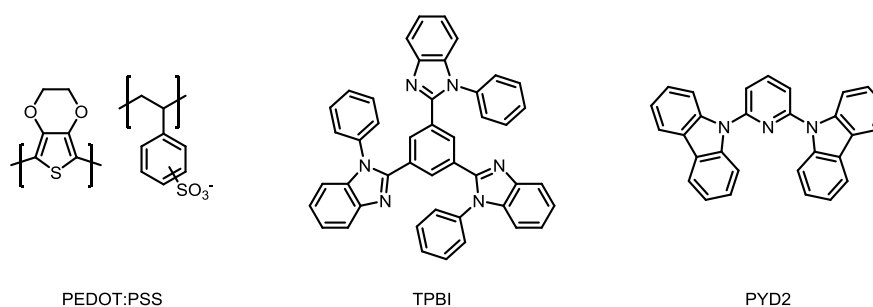


Abbildung 37: Strukturen von PEDOT:PSS (links), TPBI (mitte) und PYD2 (rechts).

Tabelle 21: Werte der OLED mit Verbindung **78**, jeweils Durchschnitt aus drei Pixeln einer OLED mit 4 x 6 mm.

	Messwert
maximale Leuchtdichte [cd/m^2]	2298 \pm 261
maximale Stromeffizienz [cd/A]	5,5 \pm 0,2
maximale Leistungseffizienz [lm/W]	2,4 \pm 0,1
Turn-on Spannung [V]^a	5,8 \pm 0,1
Emissionsmaximum [nm]	470

^a: Spannung bei 1 cd/m^2 .

Bereits mit diesem ersten Test konnte eine für teilweise flüssigprozessierte OLEDs beachtliche Leuchtdichte von über 2000 cd/m^2 erreicht werden. Allerdings lagen die Maximalwerte für die Stromeffizienz (5,5 \pm 0,2 cd/A) sowie für die Leistungseffizienz (2,4 \pm 0,1 lm/W) noch niedrig (Tabelle 21).

Eine entscheidende Verbesserung konnte durch die Verwendung von 2,6-Di(carbazol-9-yl)-pyridin (PYD2, s. Abbildung 37) als Matrixmaterial erreicht werden (s. Abbildung 38). Diese Substanz ist für TADF-Emittermaterialien bereits vielfach erprobt, da sie eine vergleichsweise hohe Triplett-Energie aufweist.^[69] Außerdem wurde eine geringe Menge PMMA zugesetzt, durch die die Filme homogener wurden.

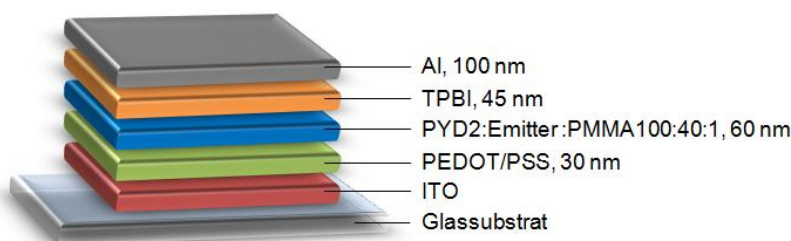
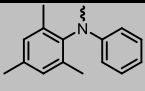
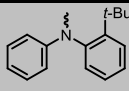
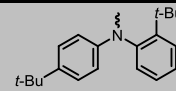
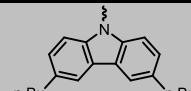


Abbildung 38: Aufbau der optimierten OLEDs mit PYD2 als Matrixmaterial.

Hiermit konnten signifikant bessere Leistungsdaten erreicht werden, sodass alle vier Emittiermaterialien in diesem Aufbau verwendet wurden (Tabelle 22).

Tabelle 22: Daten der optimierten OLEDs, jeweils Durchschnitt aus zwei OLEDs mit je drei vermessenen Pixeln.

Emittiermaterial	67	71	73	78
Donor				
Emissionsmaximum [nm]	450	470	470	470
CIE-Koordinaten x/y	0,16/0,16	0,18/0,26	0,18/0,27	0,18/0,27
maximale Leuchtdichte [cd/m²]	7819 ± 370	5442 ± 535	5099 ± 813	9445 ± 766
maximale Stromeffizienz [cd/A]	6,2 ± 0,1	7,3 ± 0,8	6,7 ± 2,0	8,5 ± 1,1
Stromeffizienz bei 1000 cd/m² [cd/A]	5,7 ± 0,1	6,2 ± 0,3	5,2 ± 1,5	8,0 ± 0,8
maximale Leistungseffizienz [lm/W]	3,1 ± 0,1	4,0 ± 0,6	3,6 ± 1,4	4,6 ± 0,8
Leistungseffizienz bei 1000 cd/m² [lm/W]	2,5 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,3 ± 0,7	3,8 ± 0,3
Turn-on Spannung [V]^a	5,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1
maximale externe Quantenausbeute [%]	5,7	4,4	4,2	4,8

^a: Spannung bei 1 cd/m².

Die zugehörigen Graphen sind in Abbildung 39 gezeigt.

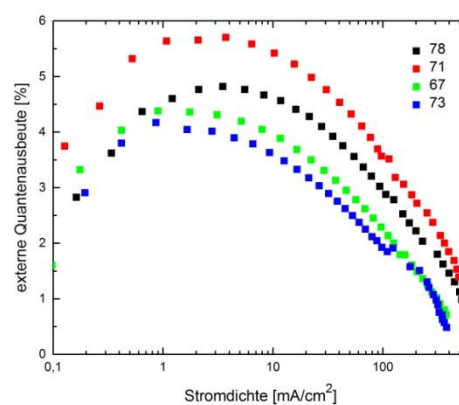
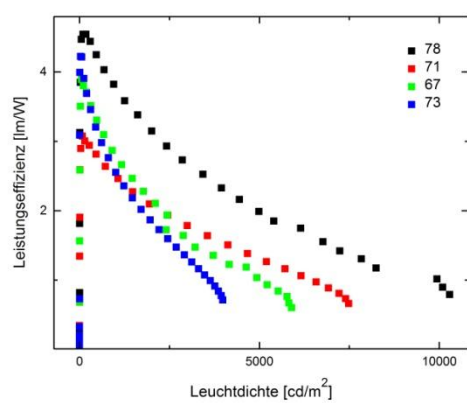
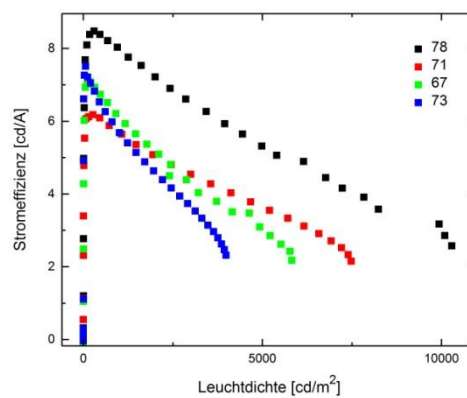
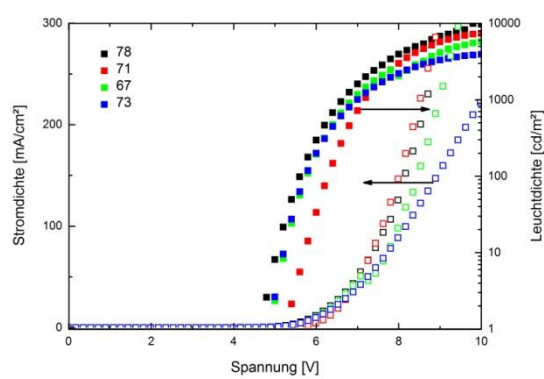
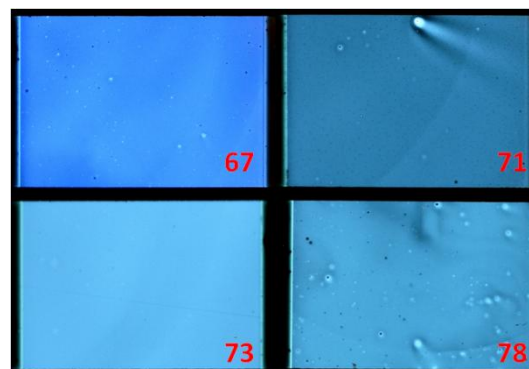
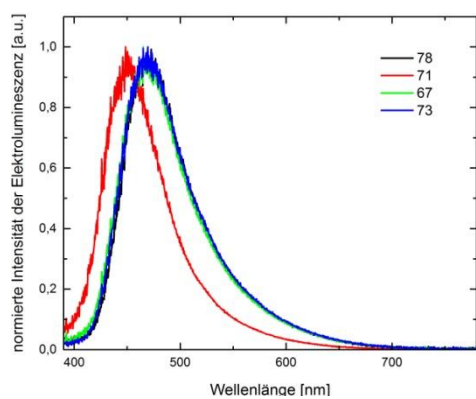
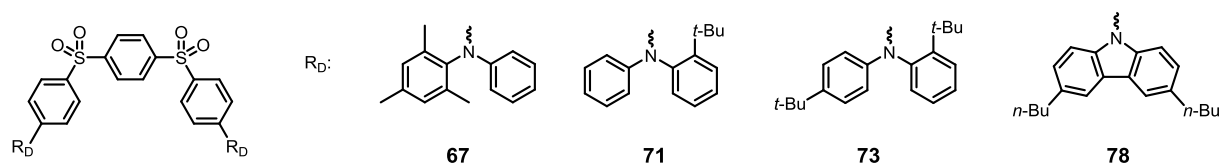


Abbildung 39: Oben links: Emissionsspektren; oben rechts: Fotos; mitte und unten: Leistungskurven der OLEDs der Verbindungen **67**, **71**, **73** und **78**.

Die Leistungsdaten der hergestellten Bauteile zeigten, dass die verwendeten Farbstoffe als TADF-Emitter gut einsetzbar sind. Auch wenn das Konzept der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz als besonders aussichtsreiches Forschungsgebiet gilt, um OLEDs weiterzuentwickeln, wurden seit der Veröffentlichung der ersten blauen, aus Lösung prozessierten TADF-OLEDs durch Y. J. Cho *et al* im Jahr 2014 mit einer maximalen externen Quanteneffizienz von 8,1 %^[66] nur wenige weitere Bauteile dieser Art publiziert, obwohl vakuumprozessierte Dioden deutlich teurer und aufwändiger in der Herstellung sind. Die meisten OLEDs werden bislang durch Aufdampfen der Schichten hergestellt; die wenigen Beispiele flüssigprozessierter Bauteile weisen selten eine Emission im blauen Bereich auf. Mit einer EQE im Bereich von 5 % sind die Dioden, die mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Emittermaterialien hergestellt werden konnten, durchaus vielversprechend.

Zugleich zeigen die Ergebnisse dieses Kapitels, dass einige Effekte in der Variation von Donorstrukturen zwischen unterschiedlichen Akzeptorsystemen übertragbar sind. Substituenten mit einem positiven induktiven Effekt am Donor können zu einem effizienteren RISC und kürzeren Lebenszeiten der Triplett-Zustände führen. Die Auswirkungen auf die Quantenausbeuten sind dagegen aus bekannten Strukturen nicht ableitbar. Durch einen höheren sterischen Anspruch der elektronenreichen Molekülteile und der damit verbundenen stärkeren Verdrehung konnten sowohl der Triplett-Singulett-Übergang erleichtert als auch die Quantenausbeuten erhöht werden, sodass sich dieses Konzept als besonders erfolgreich herausstellte.

4.3 Distyrylbenzole mit intramolekularen Wechselwirkungen

Während Fluoreszenzfarbstoffe, die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) zeigen, in der Regel hochspezialisiert für ihre Verwendung in OLEDs sind, bietet die Klasse der Distyrylbenzole den Vorteil, dass ihre Derivate für ganz unterschiedliche Zwecke eingesetzt werden können. Dabei weisen Materialien dieser Substanzklasse teilweise ganz ähnliche molekulare Strukturen auf, auch wenn sie für verschiedenste Einsatzgebiete vorgesehen sind. Für eine neue Gruppe der Distyrylbenzole wurde daher ein im Folgenden beschriebenes Strukturmotiv entwickelt, bei dem es zu intramolekularen Wechselwirkungen kommen sollte. Eben diese könnten gleichsam genutzt werden, um Substanzen zu detektieren, aber auch, um die Emissionsfarbe *in situ* einstellen zu können.

Während bei den bisher im Arbeitskreis synthetisierten Derivaten die Detektion darauf beruhte, dass ein Analyt-Molekül mit einer bestimmten funktionellen Gruppe im Sensorik-Molekül wechselwirkt und dadurch eine Fluoreszenzänderung hervorruft, wurde in dieser Arbeit eine Substanzklasse untersucht, bei der der Sensor eine zusätzliche intramolekulare Wechselwirkung innehatte. Bei Zugabe eines Analyten, vor allem Säure, sollte diese unterbrochen und so die Veränderung in der Fluoreszenz verstärkt werden. Die erste Zielstruktur (**80**) beinhaltet in *para*-Position zur DSB-Achse jeweils eine Aldehydgruppe. Zu dieser sollte in *ortho*-Position eine (Diethylamino)methylen-Gruppe eingeführt werden. Es war zu erwarten, dass beide Substituenten über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs sowie das elektronenarmen Carbonyl-Kohlenstoffatom wechselwirken (Abbildung 40). Die Hexoxyreste am zentralen Benzolring dienten dabei als Löslichkeitsvermittler.

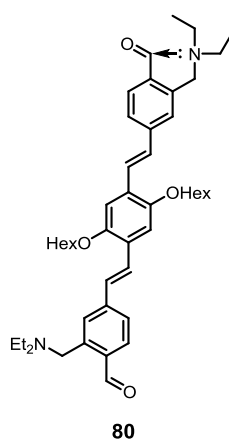
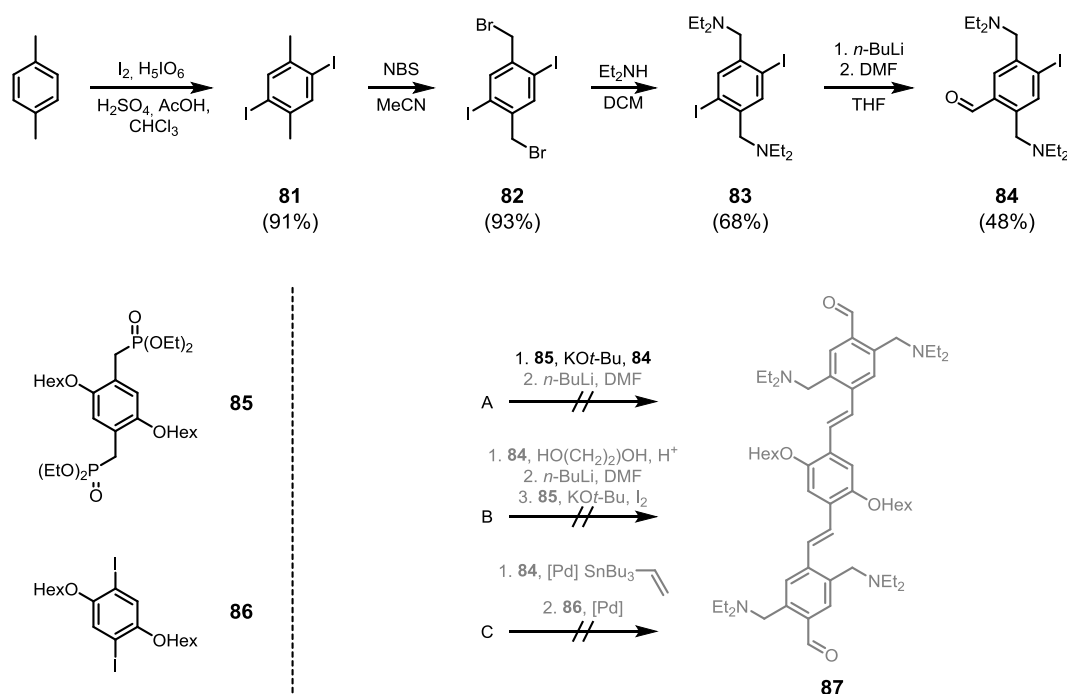


Abbildung 40: Zielstruktur **80** mit intramolekularer Wechselwirkung zwischen Amin und Aldehyd.

4.3.1 Synthesen der Distyrylbenzole

In diesem Kapitel werden die Synthesen der Distyrylbenzol-Derivate vorgestellt, die spektroskopischen Untersuchungen und der Einsatz in der Sensorik werden im Folgenden Kapitel 4.3.2 diskutiert.

Um die Synthese zu vereinfachen, wurde Zielstruktur **87** angestrebt (Schema 21). Diese bietet den Vorteil, dass die terminalen Phenylringe aus einem symmetrischen, vierfach substituierten Edukt wie z.B. *para*-Xylol aufgebaut werden können. Von der zusätzlichen Aminseitenkette war keine Beeinflussung der Syntheseroute oder der Eigenschaften des Zielmoleküls zu erwarten, da die Entfernung zum Aldehyd in **87** für eine Wechselwirkung zu groß ist.



Schema 21: Syntheserouten zur Zielstruktur **87** mit je zwei Aminseitenketten.

Als wichtige Zwischenstufe wurde zunächst das Aldehydderivat **84** hergestellt. Diese bot den Vorteil, dass verschiedene Routen denkbar waren, um DSB **87** zu synthetisieren. Dazu wurde zunächst *para*-Xylol zweifach iodiert. Das Produkt **81** wurde im Folgenden an den Methylgruppen jeweils radikalisch mittels *N*-Bromsuccinimid bromiert (**82**) und die Bromatome durch Diethylamin substituiert. An der so erhaltenen Substanz **83** wurde an einem Iodsubstituenten mittels *n*-Butyllithium ein Halogen-Metall-Austausch durchgeführt, um die Reaktion im Anschluss mit *N,N*-Dimethylformamid abzufangen. Zwischenstufe **84** konnte auf dieser Route hergestellt werden, allerdings gelang die Aufreinigung mittels Säulenchromato-

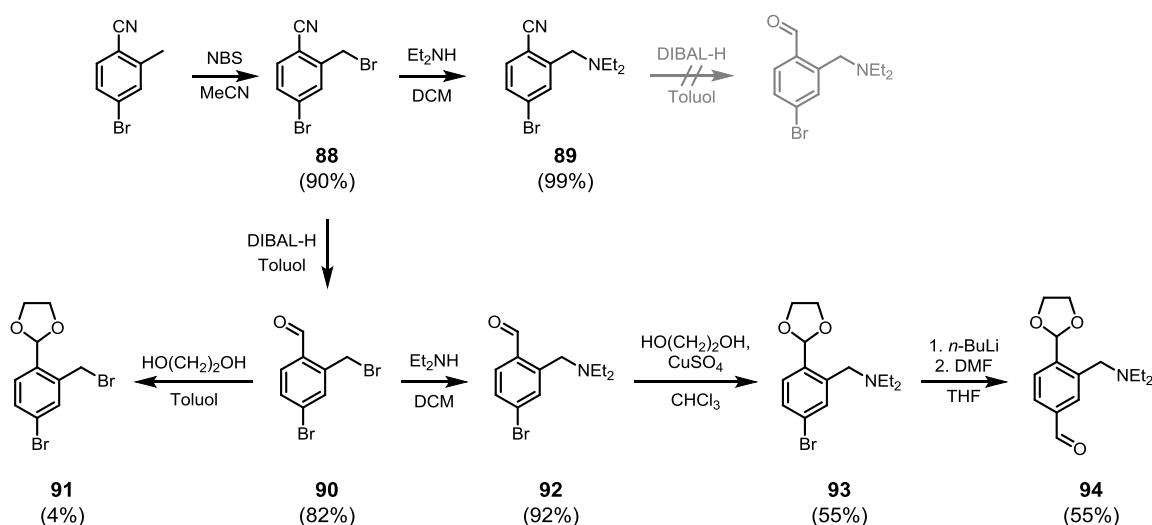
graphie nicht vollständig, sodass das Material mit einer Reinheit von ca. 90 % für weitere Ansätze verwendet wurde. Dies war auf die Instabilität von Aldehyd-Derivat **84** bzw. auf die Kombination des Aldehyd-Substituenten in *ortho*-Position zur (Diethylamino)methylen-Seitenkette zurückzuführen, die im Folgenden diskutiert wird.

Auf verschiedenen Wegen wurde versucht, ausgehend von **84** die Zielverbindung **87** darzustellen. Als erstes wurde Route A (Schema 21) getestet, bei der zunächst das Distyrylbenzolgerüst durch eine Horner-Reaktion aufgebaut und schließlich die Aldehydfunktion eingeführt werden sollte. Mit dem Bisphosphonat **85**, das von Dr. Jan Kumpf zur Verfügung gestellt worden war, konnte die Horner-Reaktion erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Folgestufe jedoch konnte das Distyrylbenzol **87** nicht erhalten werden. Die Reaktionskontrollen mittels UPLC-MS nach der Zugabe von *n*-Butyllithium zeigten die Masse, die einem erfolgreichen Halogen-Metall-Austausch entsprach. Nach der Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid konnte aber kein Produkt in der UPLC-MS-Messung nachgewiesen werden.

Alternativ wurde der Versuch unternommen, die Aldehydgruppe von **84** mit Ethylenglycol säurekatalysiert zum Acetal zu schützen. Auf dieser Route B hätte das zweite Iodatomben durch eine Aldehydfunktion substituiert werden können, an der dann die Horner-Reaktion durchgeführt werden sollte. Durch Entschützung hätte dann Zielverbindung **87** dargestellt werden können. Die Schützung wurde in Toluol mit einem Wasserabscheider durchgeführt. Nach sechs Stunden waren noch erhebliche Mengen Edukt übrig. Produkt konnte mittels GC-MS zwar nachgewiesen werden, jedoch auch zahlreiche Nebenprodukte, deren Strukturen nicht eindeutig identifizierbar waren. Die Ausbeute war folglich mit ca. 5 % so gering, dass die Route nicht weiter verfolgt wurde.

Ein weiterer möglicher Weg war, am Aldehyd **84** eine Stille-Kupplung zum Styrol-Derivat durchzuführen und dieses anschließend mittels einer Heck-Reaktion an Diiodid **86** zu kuppeln, das ebenfalls von Dr. Jan Kumpf zur Verfügung gestellt worden war (Route C). Bereits die Stille-Reaktion verlief jedoch nicht erfolgreich und führte zur Zersetzung des Edukts **84**.

Nachdem die vorherigen Tests nicht zu einer einfacher Syntheseroute aus einem günstigen Edukt geführt hatten, wurde im Folgenden versucht, ausgehend von 4-Brom-2-methylbenzonnitril eine Route zu finden, mit der sich das Zielmolekül **80** herstellen lässt (Schema 22). Als erster Schritt wurde die radikalische Bromierung durchgeführt, da sowohl Aldehyde als auch Acetale, die in den nächsten Stufen eingeführt werden mussten, mit den Bromradikalen reagieren würden. Diese Reaktion gelang mit 90 % Ausbeute.



Scheme 22: Syntheserouten zur Zwischenstufe **94** mit je einer Aminseitenkette.

Das bromierte Zwischenprodukt **88** konnte durch Zugabe von Diethylamin nahezu quantitativ zum Amin-Derivat **89** umgesetzt werden. Allerdings gelang es nicht, dieses mittels Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) zum analogen Aldehyd zu reduzieren. Parallel wurde getestet, die Reduktion ebenfalls mit DIBAL-H auf der Stufe der Verbindung **88** durchzuführen. Die Reaktionskontrolle mittels GS-MS zeigte einen Hauptpeak, der der Molekülmasse der Zielsubstanz **90** entsprach. Als problematisch erwies sich jedoch die Aufarbeitung. Um den intermediären Aluminiumkomplex zum Aldehyd zu zersetzen, wird in der Regel eine wässrige Aufarbeitung vorgenommen. Der erste Versuch (Ansatz 1, Tabelle 24) einer sauren Aufarbeitung lieferte jedoch nur 14 % Ausbeute.

Tabelle 23: Getestete Bedingungen der Aufarbeitung der Reduktion von Nitril **88** mit DIBAL-H zu Aldehyd **90**.

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute
1	Wasser/HCl, pH \approx 1, RT, 15 min	14 %
2	Wasser, RT, 15 min	33 %
3	Wasser, RT, 15 h	0 %
4	Kieselgel, PE/EE, RT, 5 min	82 %

Ohne Säure konnte die sie zwar auf 33 % schon deutlich gesteigert werden (Eintrag 2), war aber immer noch nicht zufriedenstellend und außerdem schwer reproduzierbar. Ein Ansatz (Eintrag 3), der über Nacht gerührt wurde, zeigt am nächsten Tag kein Produkt mehr. Als erfolgreich erwies es sich jedoch, die Reaktionslösung direkt auf eine Kieselgelsäule zu geben und diese mit Petrolether/Essigester zu eluieren (Eintrag 4). Durch das leicht saure

Säulenmaterial wurde der Aluminiumkomplex zersetzt und der Aldehyd **90** konnte mit 82 % Ausbeute reproduzierbar gewonnen werden.

Da bisher alle synthetischen Probleme auftraten, wenn die Aldehydgruppe sowie die (Diethylamino)methylen-Seitenkette gleichzeitig vorlagen und die einzige bis dahin synthetisierte Verbindung (**84**), die beide Substituenten aufwies, nicht vollständig aufzureinigen war, wurde getestet, ob ausgehend von **90** der Aldehyd direkt als Acetal geschützt werden kann (Verbindung **91**). In der Reaktionskontrolle konnte mit Hilfe einer GC-MS-Messung zwar die Produktmasse nachgewiesen werden, allerdings bildete sich zu einem wesentlich größeren Anteil ein Nebenprodukt. Dieses wies ein Isotopenmuster auf, das einer Verbindung mit nur einem Brom entsprach. Es ist daher zu vermuten, dass das Bromatom in Benzylposition unter den Reaktionsbedingungen substituiert wurde. Da für die Schützung des Aldehyds Ethylenglycol in großem Überschuss zugesetzt werden musste, wirkte dieser möglicherweise auch als Nukleophil und substituiert das benzyliche Brom, das an dieser Position gegenüber Nukleophilen reaktiv ist. Da die Ausbeute mit ca. 4 % (nach GC-MS) zu gering war, um diese Route erfolgreich durchführen zu können, wurde das entsprechende Bromatom zunächst durch Diethylamin in guter Ausbeute (92 %) substituiert.

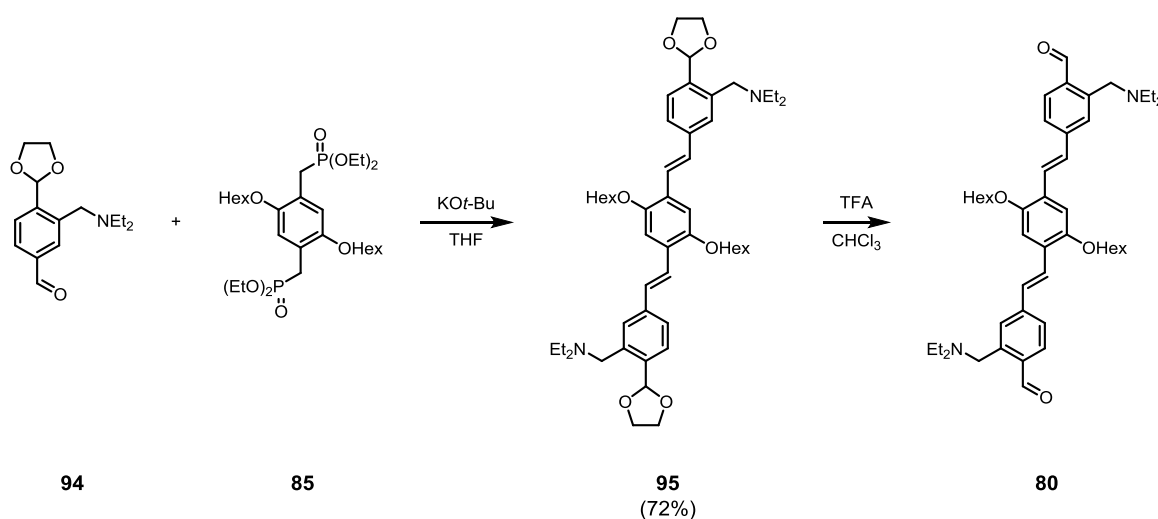
Für die Schützung der Aldehydgruppe zum Acetal wurde zunächst die am häufigsten publizierte Vorschrift für diesen Reaktionstyp getestet, nämlich in kochendem Toluol (110 °C) unter Verwendung eines Wasserabscheiders. Das Acetal **93** wurde in mehreren Ansätzen in unterschiedlichen Ausbeuten von nur 5 – 30 % erhalten. Die Reproduktion der Reaktionsbedingungen gestaltete sich zudem schwierig. Eine wesentliche Verbesserung brachte der Einsatz von Kupfer(II)-sulfat als wasserentziehendes Reagenz. Indem die Reaktion in Chloroform bei nur noch 70 °C durchgeführt wurde, konnte die Ausbeute auf 55 % gesteigert werden.

Durch einen Halogen-Metall-Austausch mit Hilfe von *n*-Butyllithium und anschließendes Abfangen der reaktiven Zwischenstufe mit *N,N*-Dimethylformamid konnte Verbindung **94** synthetisiert werden. Aus dieser wiederum wurde durch eine Horner-Reaktion mit dem Bisphosphonat **85** das Distyrylbenzol **95** dargestellt (Schema 23). Durch die acetalischen Schutzgruppen erwies sich diese Substanz als stabil gegenüber säulenchromatographischer Aufreinigung und Lagerung.

Mit verschiedenen Methoden wurden Tests zur Entschützung durchgeführt, um Zielmaterial **80** zu erhalten. Sowohl mit Iod in Aceton als auch mit Trifluoressigsäure in Chloroform erfolgte die Freisetzung des Aldehyds bei Raumtemperatur über Nacht. Allerdings ergaben sich erneut bei der Aufarbeitung Probleme: Sowohl die säulenchromatographische Aufreinigung auf Kieselgel, auf neutralem oder basischem Aluminiumoxid als auch das

Einengen der Lösung führten zur Zersetzung zu schwer löslichen, nach dem $^1\text{H-NMR}$ - sowie UPLC-MS-Spektrum nicht definierbaren Produkten. Zu vermuten ist eine intermolekulare Reaktion. Die 1,2-Substitution mit Aldehyd sowie der (Diethylamino)methylen-Gruppe führte wie bereits bei den zuvor diskutierten Zwischenstufen in allen Fällen zu instabilen Produkten, unabhängig von den weiteren Substituenten am Phenylring.

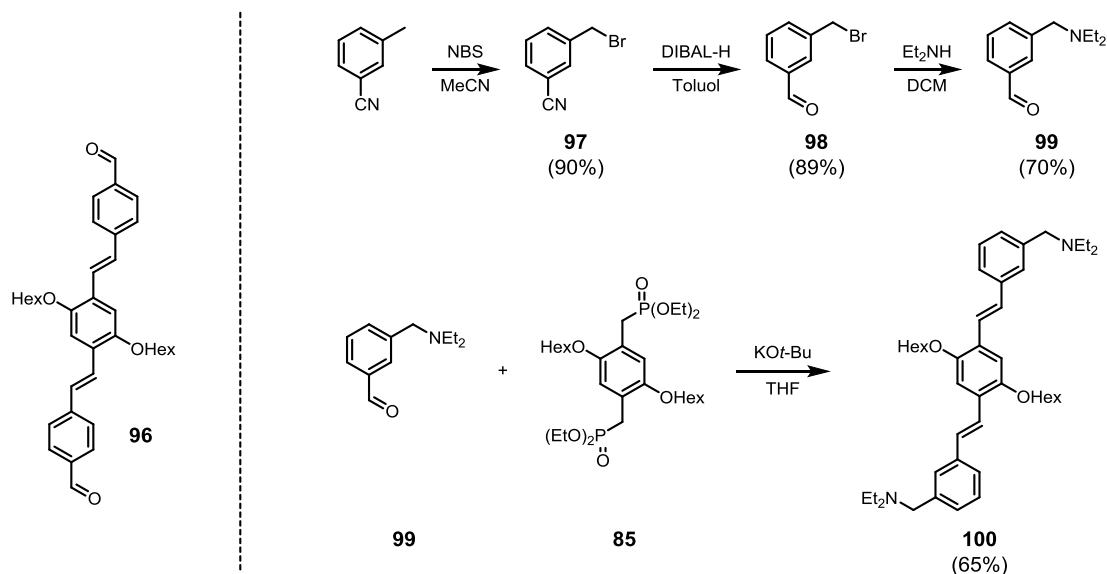
Die geschützte Vorstufe **95** konnte mit Trifluoressigsäure (TFA) *in situ* entschützt werden (Schema 23). In einem NMR-Experiment in deuteriertem Chloroform konnte Struktur **80** ebenso nachgewiesen werden wie durch Massenspektrometrie.



Schema 23: Syntheserouten zur Zielstruktur **80** mit je einer Aminseitenkette über die geschützte Vorstufe **95**.

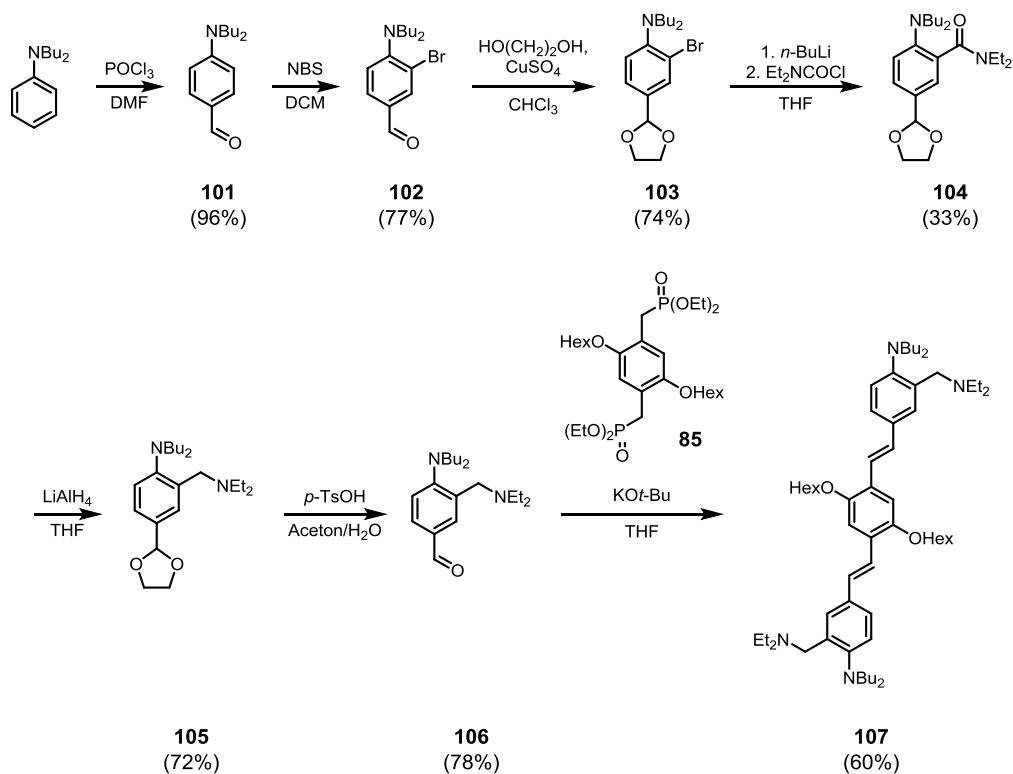
Für alle spektroskopischen Messungen wurde das Aldehyd-Derivat **80** mit einem Überschuss von fünf Äquivalenten Trifluoressigsäure innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur quantitativ entschützt und die Lösung durch Zugabe von Triethylamin neutral bzw. basisch eingestellt. Die Reaktion wurde mittels UPLC-MS und Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Als Vergleichssubstanz wurden die zu **80** analoge Verbindung benötigt, bei denen zu einen die Aminseitenkette fehlt (**96**), zum anderen der Aldehyd-Substituent (**100**, Schema 24). Material **96** wurde durch Dr. Jan Kumpf zu Verfügung gestellt, **100** wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Dazu wurde eine ähnliche Route wie zuvor angewandt (vgl. Schema 22). Zunächst wurde *meta*-Tolunitril zu (3-Brommethyl)benzonnitril (**97**) radikalisch bromiert (Schema 24). Nach der Reduktion des Nitrils zum Aldehyd **98** durch Di-*iso*-butylaluminiumhydrid wurde das Brom durch Diethylamin zum Amin **99** substituiert. Dieses wurde zusammen mit **85** in einer Horner-Reaktion zur Zielverbindung **100** umgesetzt.



Schema 24: Struktur von Verbindung **96** sowie Syntheseroute zur Verbindung **100**.

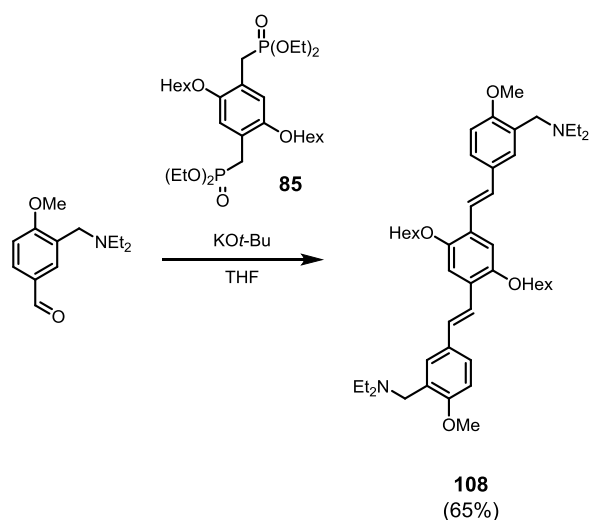
Im Folgenden wurden zahlreiche weitere funktionelle Gruppen als Alternative zum Aldehyd getestet. Zunächst wurde das Distyrylbenzol mit der (Diethylamino)methylen-Seitenkette sowie Di-*n*-butylamin als Substituent in *para*-Position zur Molekülachse hergestellt (**107**, Schema 25).



Schema 25: Syntheseroute zur Verbindung **107**.

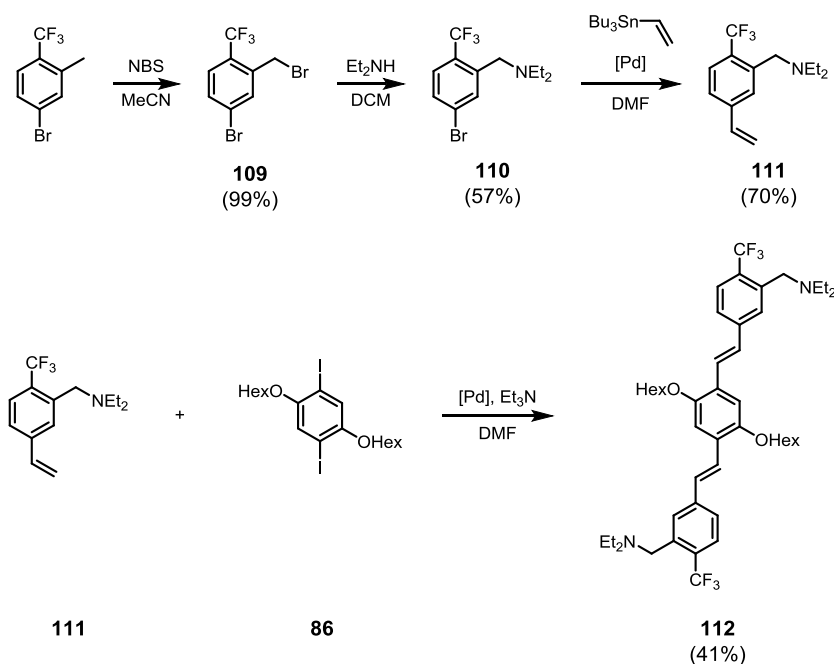
Im ersten Schritt wurde Dibutylanilin durch eine Vilsmeier-Formylierung zu 4-Formyldibutylanilin (**101**) umgesetzt. Bereits bei Raumtemperatur konnte mit *N*-Bromsuccinimid die Bromierung am Phenylring durchgeführt werden, sodass 2-Brom-4-formyldibutylanilin (**102**) synthetisiert wurde. Die Schützung des Aldehyds erfolgte nach dem zuvor getesteten Protokoll (vgl. Synthese von Verbindung **93**) mit Ethylenglycol als Reagenz und Kupfer(II)-sulfat zum Entfernen des Wassers in Chloroform, sodass das Acetal **103** erhalten wurde. Im nächsten Schritt wurde mit *n*-Butyllithium der Brom-Metall-Austausch durchgeführt und die Lithiumverbindung mit Diethylcarbamoylchlorid abgefangen, was zur Bildung von Produkt **104** führte. Die Ketogruppe der Seitenkette wurde mittels Lithiumaluminiumhydrid vollständig reduziert, wodurch Verbindung **105** dargestellt wurde. Nach der Entschützung zum Aldehyd **106** konnte daraus schließlich in einer Horner-Reaktion mit Bisphosphonat **90** das neue Distyrylbenzol-Derivat **107** synthetisiert werden.

Ebenfalls durch eine doppelte Horner Reaktion an **85** konnte das Dimethoxyderivat **108** aus dem kommerziell erhältlichen Edukt dargestellt werden (Schema 26).



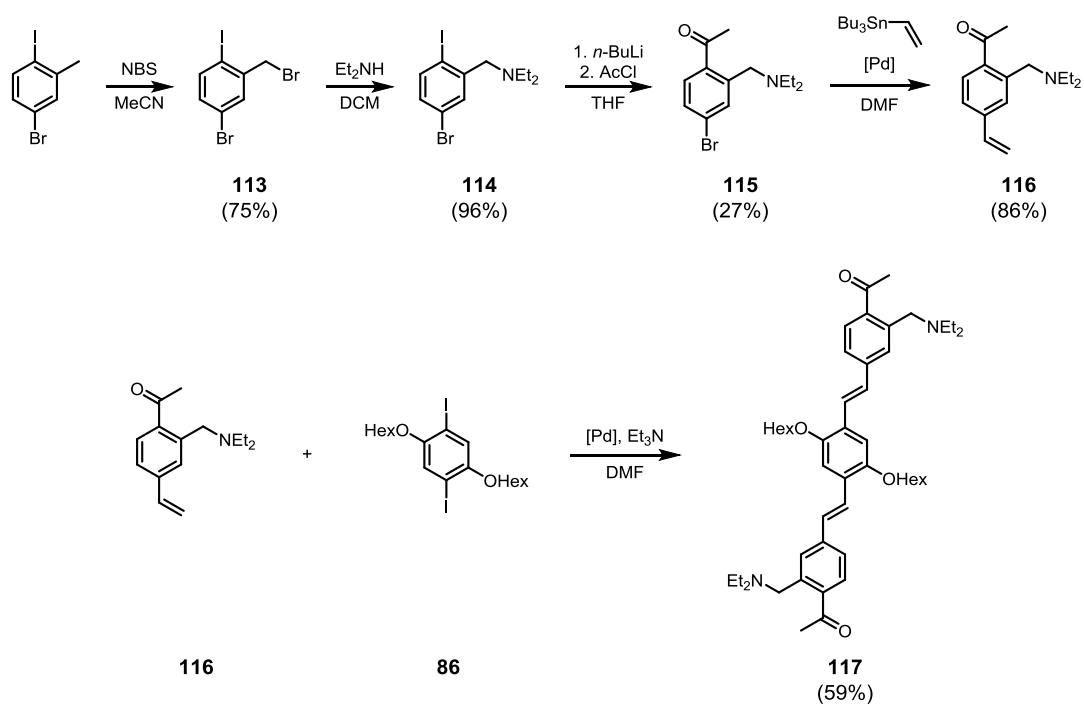
Schema 26: Syntheseroute zur Verbindung **108**.

Um das analoge Distyrylbenzol mit zwei Trifluormethylgruppen zu erhalten, wurde die Aminseitenkette auf dem zuvor beschriebenen Weg mittels Bromierung von 4-Brom-2-methylbenzotrifluorid und anschließender Umsetzung mit Diethylamin eingeführt (**110**, Schema 27). Mittels einer Stille-Kupplung mit Tributylvinylstannan konnte der aromatische Bromsubstituent in eine Vinylgruppe überführt werden. Zwei Äquivalente der so hergestellten Verbindung **111** wurden schließlich in einer doppelten Heck-Kupplung mit dem Diiodid **86** zum Distyrylbenzol **112** umgesetzt.



Schema 27: Syntheseroute zur Verbindung **112**.

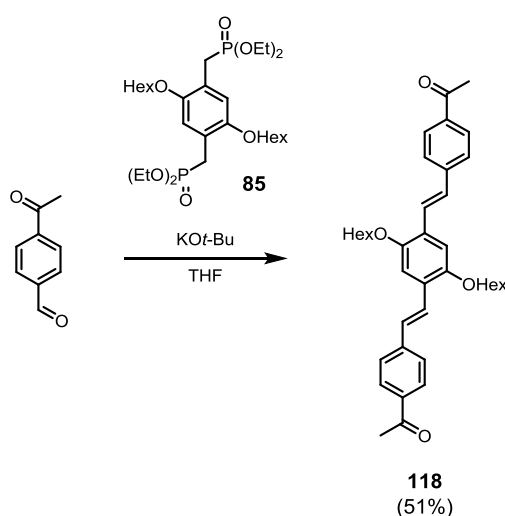
Ziel der nächsten Synthese war das DSB-Derivat mit einer *para*-Ketogruppe an den terminalen Phenylringen sowie der Aminseitenkette (**117**). Letztere wurde wie bei der vorherigen Route ausgehend von 5-Brom-2-iodtoluol aufgebaut (**114**, Schema 28).



Schema 28: Syntheseroute zur Verbindung **117**.

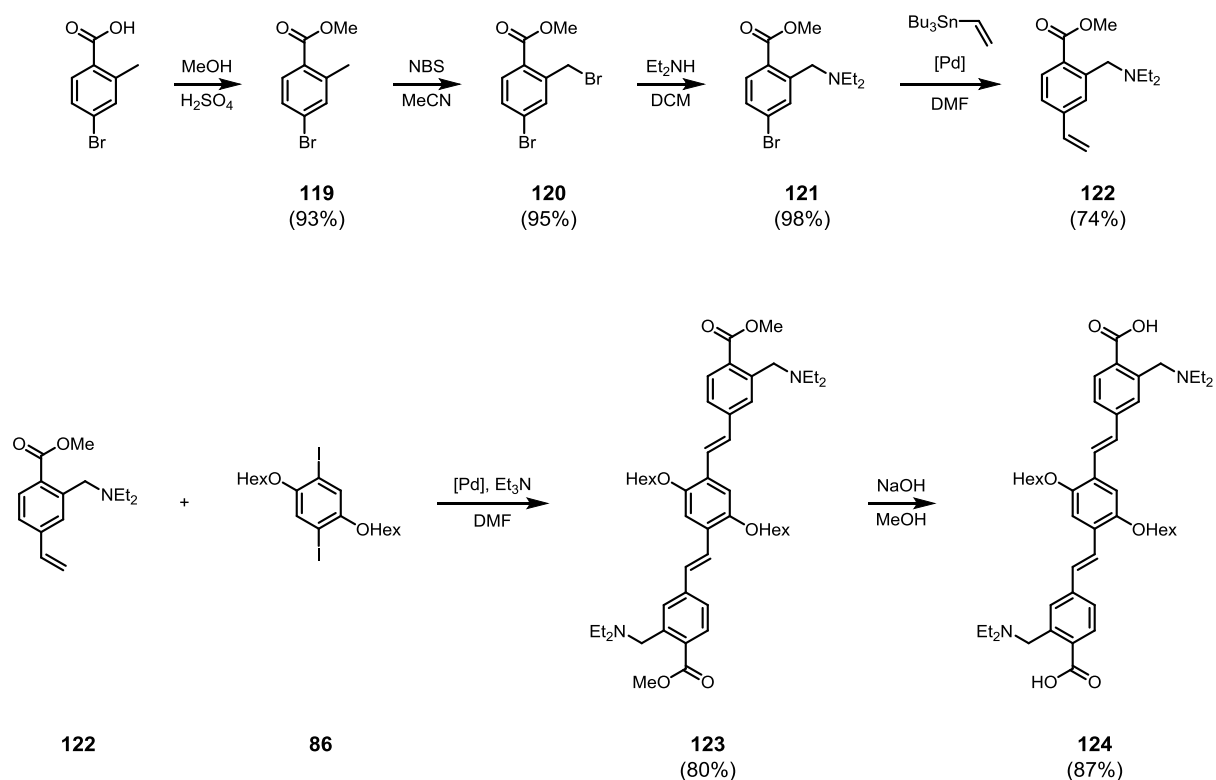
An der so erhaltenen Verbindung **114** wurde mit *n*-Butyllithium ein Halogen-Metall-Austausch am Iodatom durchgeführt. Abfangen des Zwischenprodukts mit Acetylchlorid lieferte das Acetophenon-Derivat **115**. Als Nebenreaktion wurde die Bromposition, die unter diesen Bedingungen ebenfalls reagieren konnte, angegriffen, was die Ausbeute auf 27 % senkte. Die Darstellung der Zielsubstanz **117** gelang erneut durch eine Stille-Kupplung zum Styrol **116** und darauf folgende Heck-Kupplung.

Aus 4-Acetylbenzaldehyd und dem Bisphosphonat **85** wurde durch eine Horner-Reaktion das Analogon hergestellt, das nur die Methylketogruppe als Substituent an den terminalen Phenylringen besaß (**118**, Schema 29).



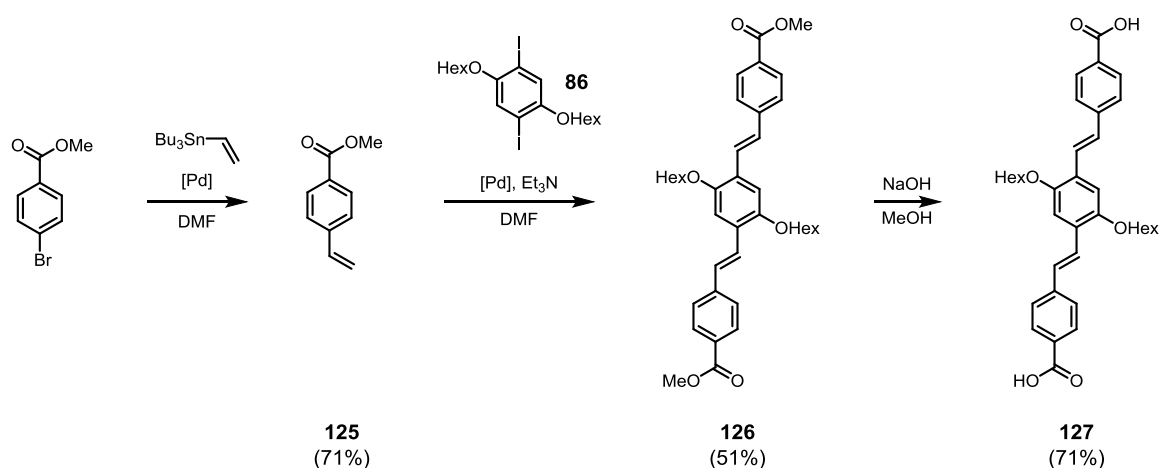
Schema 29: Syntheseroute zur Verbindung **118**.

Als weitere Derivate mit Carbonylgruppen wurden das Ester-substituierte Distyrylbenzol **123** sowie die analoge Carbonsäure **124** synthetisiert (Schema 30). Als Ausgangsmaterial diente 4-Brom-2-methylbenzoesäure, die im Säuren mit Methanol verestert wurde (**119**). Mit den erprobten Reaktionsbedingungen wurde die (Diethylamino)methylen-Seitenkette aufgebaut (**121**). Mittels Stille-Kupplung und Heck-Reaktion mit dem Zentralbaustein **86** wurde der Ester **123** dargestellt, der durch basische Hydrolyse in die doppelte Carbonsäure **124** überführt wurde. Alle Reaktionen konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden.



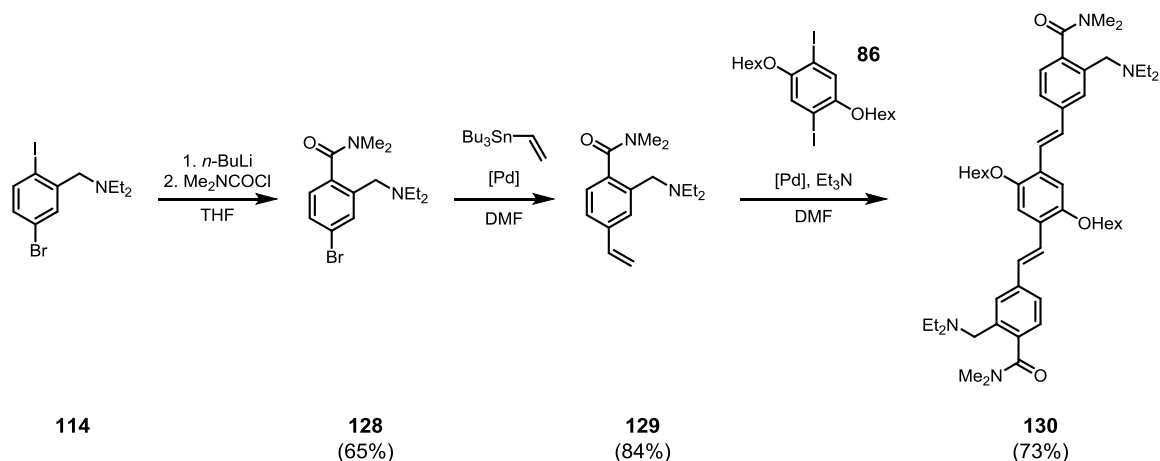
Schema 30: Syntheseroute zu den Verbindungen **123** und **124**.

Indem im Vergleich zur vorherigen Syntheseroute **121** durch 4-Brombenzoesäuremethylester ersetzt wurde, konnten auf sonst identischem Weg die analogen Verbindungen ohne die Aminseitenkette hergestellt werden (Ester **126** und Carbonsäure **127**, Schema 31).



Schema 31: Syntheseroute zu den Verbindungen **126** und **127**.

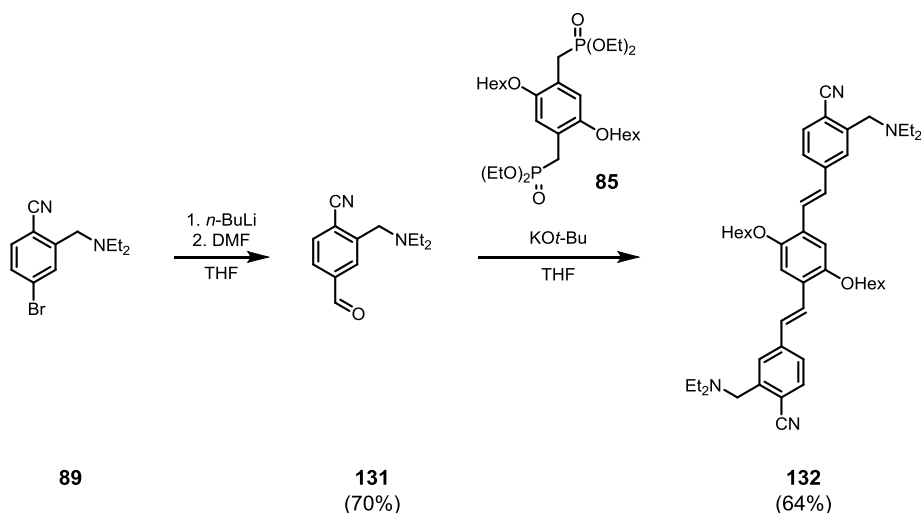
Als Ergänzung wurde auch ein Amid als Substituent am DSB verwendet (**130**). Um die Synthese möglichst effizient zu gestalten, wurde auf Verbindung **114** zurückgegriffen, die bereits zuvor hergestellt worden war (vgl. Schema 28). Die darauf aufbauende Syntheseroute ist in Schema 32 gezeigt.



Schema 32: Syntheseroute zur Verbindung **130**.

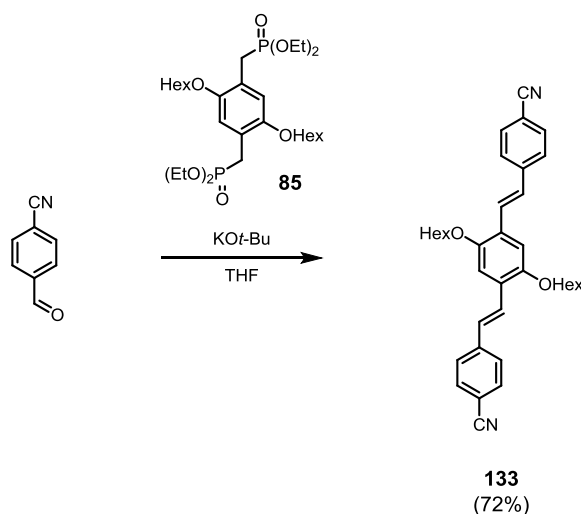
Mit *n*-Butyllithium konnte an **114** ein Halogen-Metall-Austausch durchgeführt und die lithiierte Zwischenstufe mit Dimethylcarbamoylchlorid abgefangen werden, sodass Substanz **128** erhalten wurde. Diese konnte wie ähnliche Derivate zuvor zunächst mittels einer Stille-Kupplung zum Styrol-Derivat **129** und schließlich nach Heck mit dem Diiodid **86** zur Zielstruktur **130** umgesetzt werden.

Um die Wechselwirkungen zwischen der Aminseitenkette und dem dazu ortho substituierten Rest auf weitere funktionelle Gruppen ohne Carbonyl-Funktion auszuweiten, wurde das entsprechende Nitril-Derivat **132** dargestellt (Schema 33). Dazu konnte Verbindung **89** genutzt werden, die bereits für eine vorherige Syntheseroute hergestellt worden war (vgl. Schema 22). Auf die Formylierung mittels *n*-Butyllithium und *N,N*-Dimethylformamid zum Aldehyd **131** folgte mit dem Bisphosphonat **85** eine Horner-Reaktion zur Verbindung **132**.



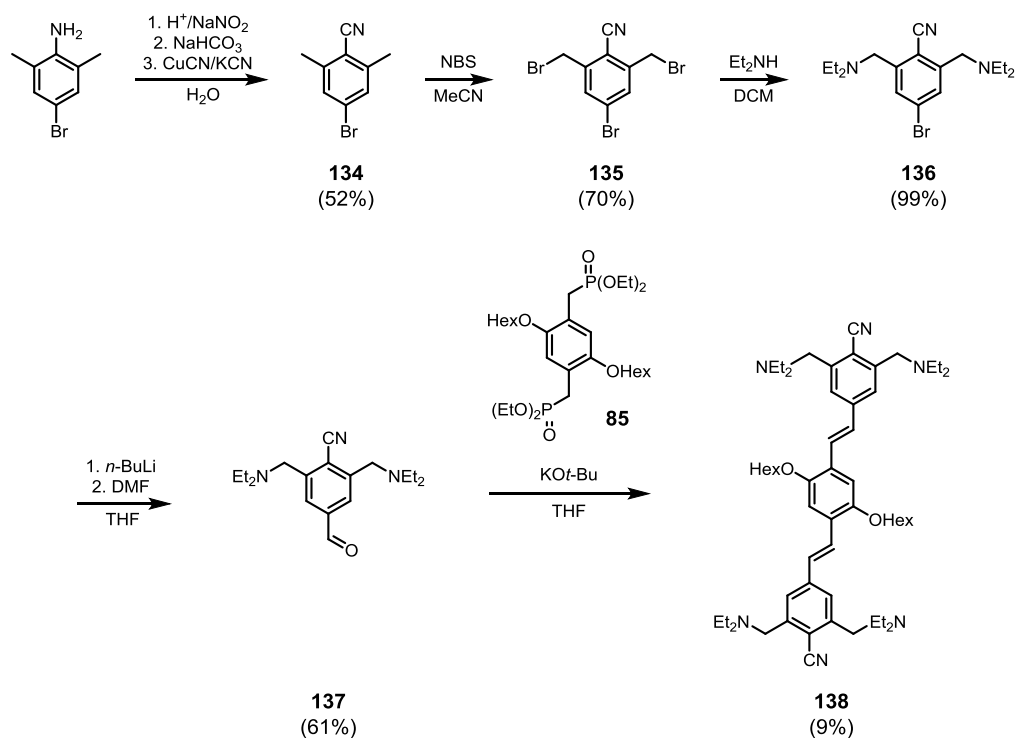
Schema 33: Syntheseroute zur Verbindung **132**.

Ebenfalls durch eine Horner-Reaktion an **85**, in diesem Fall mit 4-Formylbenzonitril, wurde die Synthese des entsprechenden Analogons ohne Seitenkette (**133**) realisiert (Schema 34).



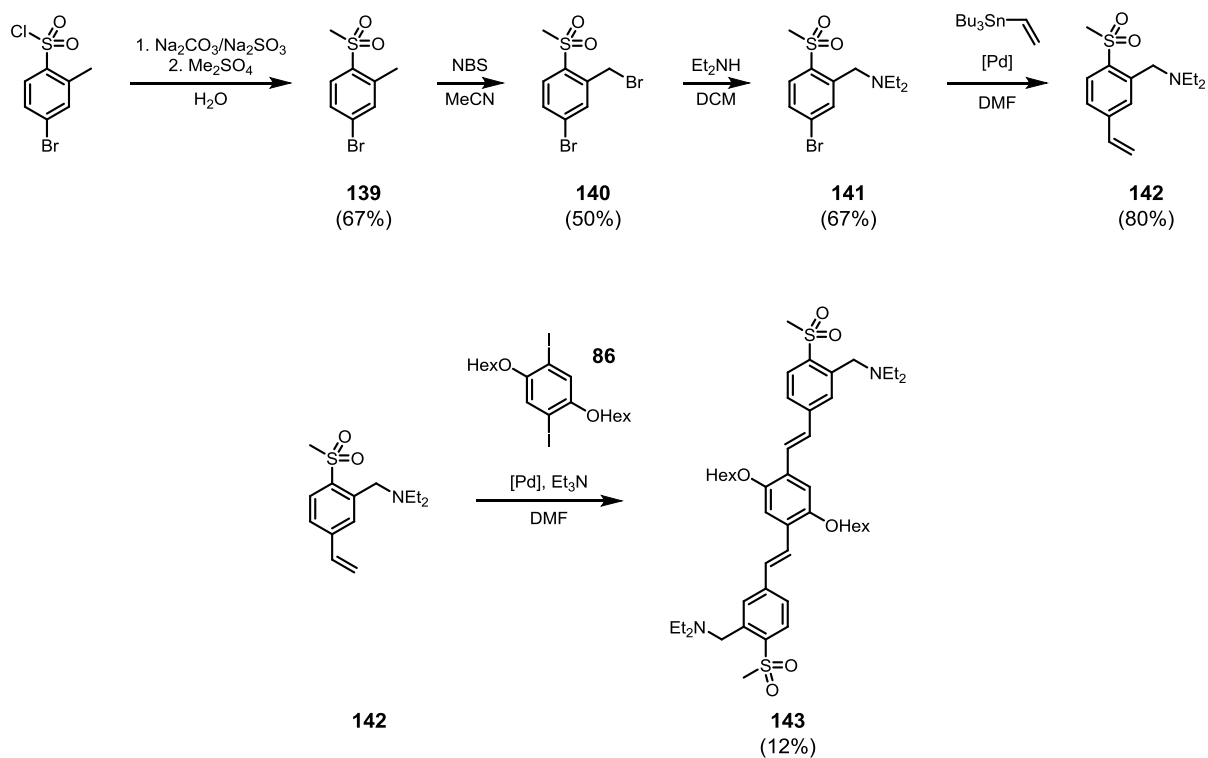
Schema 34: Syntheseroute zur Verbindung **133**.

Um ein Derivat mit je zwei (Diethylamino)methylen-Substituenten zu erhalten, wurde das zuvor beschriebene Nitril-DSB **132** um je eine Seitenkette erweitert (**138**, Schema 35). 4-Brom-2,6-dimethylanilin wurde in einer Sandmeyer-Reaktion in das Nitril **134** überführt. Die übrige Synthese folgte der Route des Derivates mit einer Aminseitenkette (vgl. Schema 33) zum Aufbau der Seitenkette durch Bromierung und Substitution durch Diethylamin, Formylierung und Horner-Reaktion zur Zielverbindung **138**.



Schema 35: Syntheseroute zur Verbindung **138**.

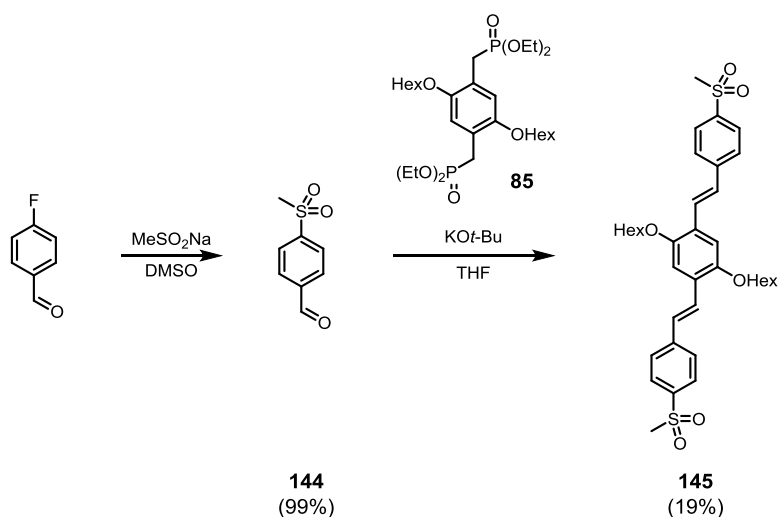
Schließlich wurde ein weiteres Derivat synthetisiert, bei dem die elektrophile Gruppe nicht auf Kohlenstoff basierte, sondern eine Sulfongruppe eingesetzt wurde (**143**, Schema 36).



Schema 36: Syntheseroute zur Verbindung **143**.

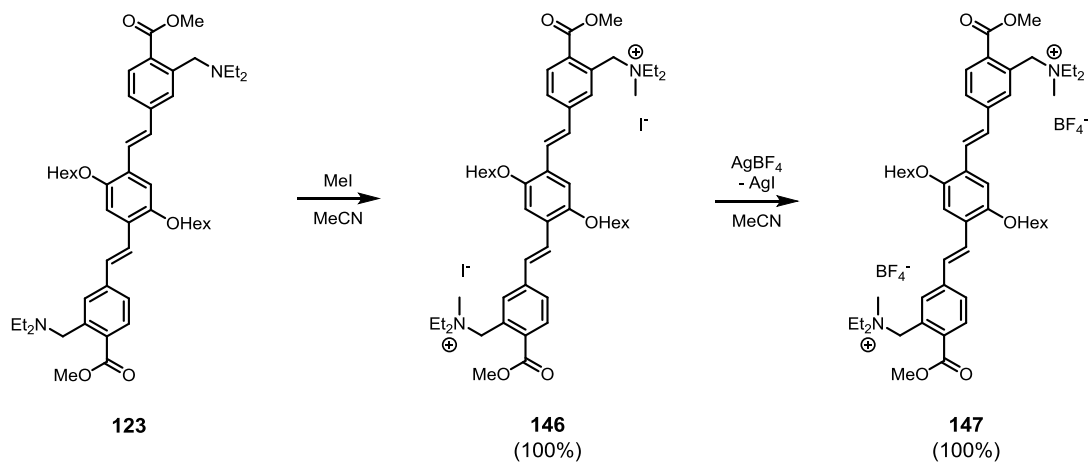
Als einfachste Sulfongruppe wurde aus 4-Brom-2-methylbenzylsulfurylchlorid durch Umsetzung zum Natriumsulfinat und anschließende Methylierung das Methylsulfon **139** hergestellt. Die Aminseitenkette wurde erneut durch Bromierung und folgende Reaktion mit Diethylamin aufgebaut (**141**). Nach der Kupplung einer Vinylgruppe an die Bromposition konnte das Styrol-Derivat **142** nach Heck mit dem Diiodbenzol-Derivat **86** gekuppelt werden. Auf diese Art konnte Zielverbindung **143** dargestellt werden.

Zur Synthese des Analogons ohne Aminseitenkette wurde an 4-Fluorbenzonnitril eine aromatische nukleophile Substitution durchgeführt werden, um das Sulfon-substituierte Fluorbenzol **144** zu gewinnen (Schema 37). Dieses wurde in einer Horner-Emmrich-Reaktion zur Zielverbindung **145** umgesetzt.



Schema 37: Syntheseroute zur Verbindung **145**.

Zuletzt wurde das Ester-Derivat **123** quantitativ mit Methyljodid umgesetzt, sodass sich das doppelte Iodsalz bildete (**146**, Schema 38). An diesem wurde mit Silbertetrafluoroborat eine Salzmetathese zum entsprechenden Boratsalz **147** durchgeführt. Um das Iodid zu entfernen, wurde das ausgefallene Silberiodid abfiltriert.



Schema 38: Syntheseroute zu den Verbindungen **146** und **147**.

4.3.2 Spektroskopische Untersuchung Distyrylbenzole und Sensorik

Im folgenden Kapitel werden die spektroskopischen Untersuchungen der dargestellten Distyrylbenzole diskutiert. Als erstes Derivat wurde der doppelte Aldehyd **80** darauf getestet, ob eine intramolekulare Wechselwirkung besteht, die durch Säurezugabe aufgehoben werden kann. Da die Synthese durch eine *in situ* Entschützung des Acetal-Vorläufers **95** mit Trifluoressigsäure (5 Äquivalente) erfolgen musste, lag sie bereits protoniert vor. Um die unprotonierte Struktur untersuchen zu können, wurde Triethylamin (10 Äquivalente) zugegeben (Tabelle 24).

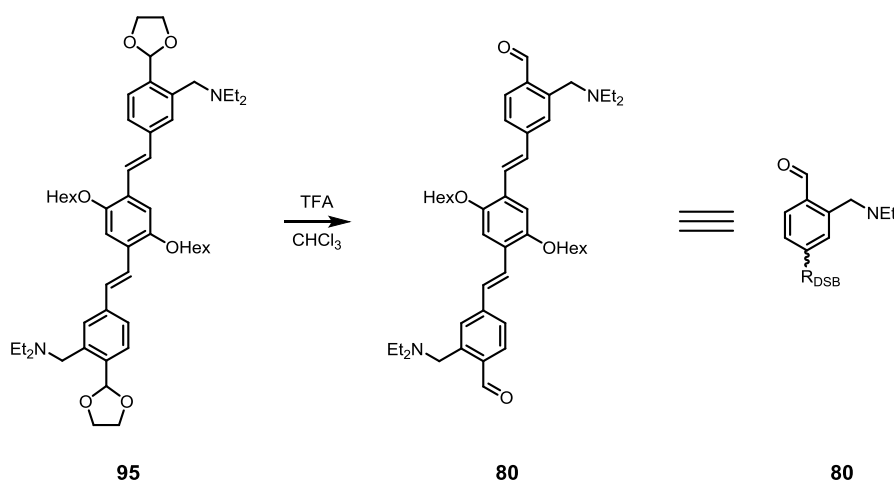


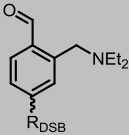


Abbildung 41: Struktur der Verbindung **80**.

Tabelle 24: Spektroskopische Eigenschaften von **80** sowie der protonierten Form in Dichlormethan¹.

	80	80+2H⁺
Emissionsfarbe		
		
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	422	443
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	516	542
Stokes Shift [cm ⁻¹]	5317	4124
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		930
Φ [%]	11	31
$t_{1/2}$ [ns]	2,0	1,9
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$2,8 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$

Fehler: Quantenausbeute: $\pm 2\%$.

¹ Da **80** für die Messungen *in situ* aus **95** hergestellt werden musste, enthielt die Lösung je zwei Äquivalente Ethylenglycol aus der Entschützung.

Durch Säure verschob sich das Emissionsmaximum deutlich von 516 nm auf 542 nm, was einem Unterschied von 930 cm^{-1} entspricht. Die Protonierung findet an den beiden Stickstoffatomen als basischste Position statt. Diese stehen jedoch in keiner Konjugation zur DSB-Achse, deren π -System für die Fluoreszenz verantwortlich ist. Eine so deutliche Änderung der Lumineszenz ist aber nur durch eine Beeinflussung des konjugierten Systems zu erklären. Man kann also davon ausgehen, dass ohne Säurezugabe eine Wechselwirkung zwischen den Stickstoffen und den Carbonylgruppen besteht. Dadurch wird die Konjugation letzterer mit dem π -System des Distyrylbenzols geschwächt, der Abstand der Grenzorbitale vergrößert sich und die Emission verschiebt sich hypsochrom. Nach Protonierung stehen diese Elektronenpaare nicht mehr zur Verfügung, wodurch die Aldehydsubstituenten wieder ungehindert in die Konjugation des Distyrylbenzols-Systems eingebunden sind, das Maximum wird rotverschoben (Abbildung 42).

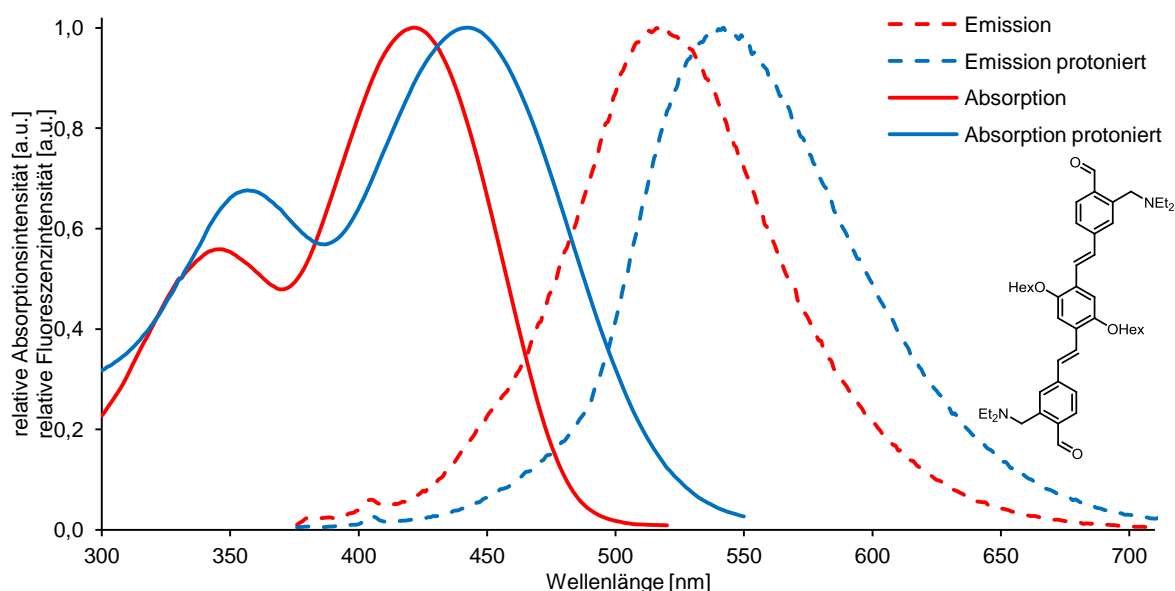
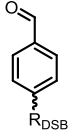
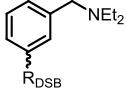


Abbildung 42: Normierte Spektren von **80** in Dichlormethan: durchgezogene Linien: Absorption, gestrichelte Linien: Emission, rot: unprotoniert, blau: protoniert.

Die Quantenausbeute verdreifachte sich ungefähr von $11 \pm 2\%$ auf $31 \pm 2\%$. Durch erneute Säure- bzw. Basenzugabe war eine mehrfache reversible Verschiebung der Emission möglich. Um auszuschließen, dass einer der beiden Substituenten (Aldehyd oder Aminseitenkette) alleine für die Fluoreszenzverschiebung verantwortlich sind, wurden die Distyrylbenzol-Derivate untersucht, bei der die Aminseitenketten fehlen (**96**) bzw. die Aldehydfunktionen (**100**) (Schema 24). Verbindung **96** wurde von Dr. Jan Kumpf zur Verfügung gestellt, **100** wie in Kapitel 4.3.1 gezeigt synthetisiert. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Spektroskopische Eigenschaften von **96** und **100** in Dichlormethan.

		
Verbindung	96	100
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	426	390
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	512	451
$\lambda_{\text{Em,max}}$ mit Säure [nm]	515	454
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3943	3468
Φ [%]	73	64
Φ mit Säure [%]	72	62
$t_{1/2}$ [ns]	1,7	2,1
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	6,4	2,6

Fehler: Quantenausbeute: ± 2 %.

Im Unterschied zu Verbindung **80** verschob sich das Emissionsmaximum beider Substanzen bei Zugabe von zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure nur minimal um 3 nm, was eher auf Solvatochromie zurückzuführen war. Bei der Quantenausbeute konnte innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung beobachtet werden, während sie sich beim Analogon mit beiden Substituenten (**80**) verdreifacht hatte. Sofern durch (De-)Protonierung keine Fluoreszenzänderung auftrat, sind die spektroskopischen Eigenschaften im Folgenden nur im Experimentellen Teil (Kapitel 6.2) verzeichnet, die Emissionsspektren sind im Anhang (Kapitel 8.2) abgebildet.

Aus den spektroskopischen Messungen konnte geschlossen werden, dass weder die Aldehydgruppe noch die Aminseitenkette mit dem Distyryl-Grundgerüst alleinig eine Fluoreszenzverschiebung hervorrufen. Die angenommene Wechselwirkung zwischen Amin und Aldehyd in dieser Molekülstruktur konnte also bestätigt werden.

Um zu testen, inwiefern die (Diethylamino)methylen-Seitenkette mit anderen Substituenten in *ortho*-Position wechselwirkt, wurden weitere Derivate synthetisiert, bei denen gegenüber **80** der Aldehyd durch unterschiedliche funktionelle Gruppen ersetzt wurde. Als erste Variation wurde an dieser Stelle Dibutylamin verwendet, um einen elektronenreichen Substituenten testen zu können. In Dichlormethan wurde eine Titration gegen Trifluoressigsäure durchgeführt (Abbildung 43).

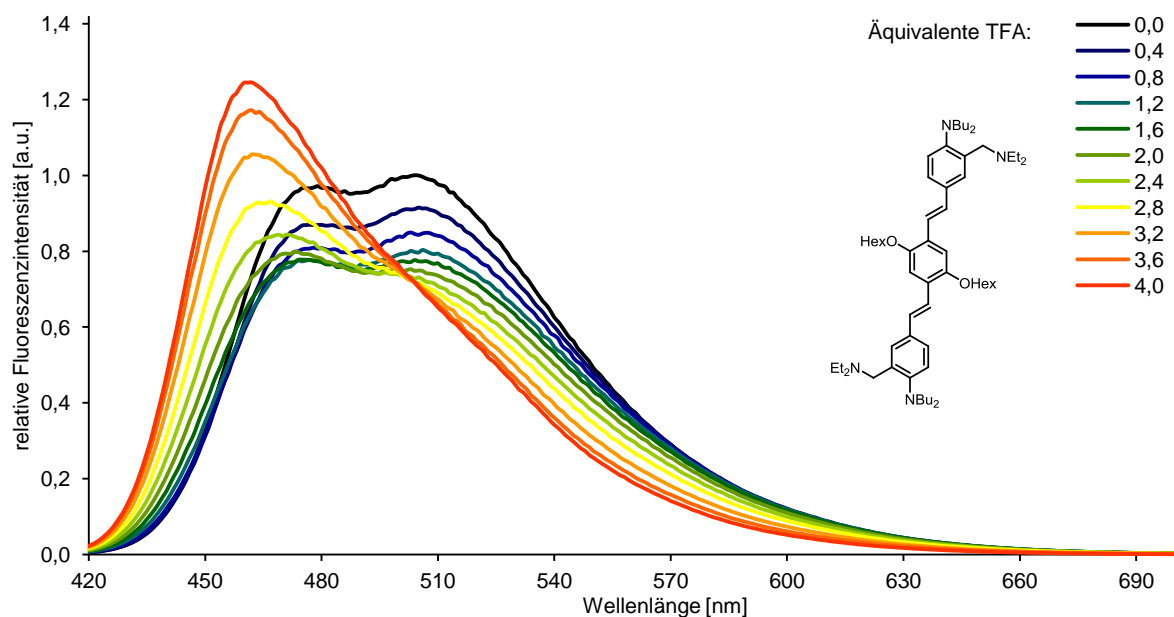
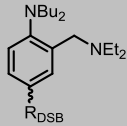




Abbildung 43: Normierte Fluoreszenzspektren der Titration der Verbindung **107** mit Trifluoressigsäure (0 - 4 Äquivalente).

Das Maximum verschob sich bei Zugabe von vier Äquivalenten der Säure hypsochrom von 506 nm auf 466 nm. Auf Grund der höheren Basizität der benzyllischen Aminogruppe (Benzylamin: $pK_B \approx 4,6$)^[70] wurden diese beiden zuerst protoniert, mit den letzten beiden Äquivalenten Säure dann die phenylischen Amine (Anilin: $pK_B \approx 9,4$).^[70] Wie an Hand der Fluoreszenzspektren der Titration zu erkennen ist, führte die Protonierung der Stickstoffatome an der Seitenkette nur zu einer Intensitätsabnahme (0 - 2 Äquivalente), während die Protonierung der Anilingruppen, die direkt mit dem Distyrylbenzol-System konjugiert sind, zu der Verschiebung der Lumineszenzfarbe führte (2 - 4 Äquivalente). Diese ist jedoch unabhängig von der zusätzlich eingeführten *ortho*-(Diethylamino)methylen-Seitenkette. A. J. Zuccherro *et al.* hatten bereits gezeigt, dass 1,4-Bis(4'-dibutylaminostyryl)benzol bei Zugabe von Säure eine hypsochrome Verschiebung erfährt.^[71] Die übrigen spektroskopischen Eigenschaften von Verbindung **107** änderten sich durch die Protonierung nicht (Tabelle 26). Aus den Messergebnissen konnte geschlossen werden, dass hier keine Wechselwirkung zwischen den beiden Substituenten der terminalen Phenylringe besteht.

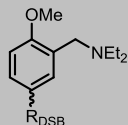


Tabelle 26: Spektroskopische Eigenschaften von **107** sowie der protonierten Form in Dichlormethan.

	107	107+2H⁺	
Emissionsfarbe			
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	405	404	
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	506	466	
Stokes Shift [cm ⁻¹]	4928	3293	
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		- 1697	
Φ [%]	75	77	
$t_{1/2}$ [ns]	1,8	1,8	
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	2,8 x 10 ⁴	3,1 x 10 ⁴	

Fehler: Quantenausbeute: ± 2 %.

Eine weitere Variation mit einem ebenfalls elektronenreichen Substituenten in *para*-Position zur Distyrylbenzolachse ist Struktur **108**, bei der eine Methoxygruppe als Rest verwendet wurde. Wie die Messwerte in Tabelle 27 zeigen, wurden die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung **108** durch die Zugabe der Trifluoressigsäure außer durch solvatochrome Effekte nicht beeinflusst.

Tabelle 27: Spektroskopische Eigenschaften von **108** sowie der protonierten Form in Dichlormethan.

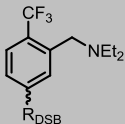


	108	108+2H⁺	
Emissionsfarbe			
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	397	396	
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	448	450	
Stokes Shift [cm ⁻¹]	2867	3030	
Φ [%]	80	76	
$t_{1/2}$ [ns]	1,4	1,6	
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	5,1 x 10 ⁴	4,6 x 10 ⁴	

Fehler: Quantenausbeute: ± 2 %.

Die Ergebnisse zeigen zweierlei: Die Säurestärke reicht nicht aus, um die Methoxygruppe zu protonieren, sodass im Unterschied zum Dibutylamin-Derivat **107** keine Fluoreszenzverschiebung stattfindet. Außerdem existiert keine Wechselwirkung zwischen der Aminseitenkette und elektronenreichen Substituenten wie Methoxy oder Dibutylamin.

Folglich bestand die nächste Variation in einem elektronenarmen Substituenten, aber mit schlechterer Polarisierbarkeit als eine Aldehydgruppe. Dazu wurde der Trifluormethyl-Rest ausgewählt. Durch die sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms war zu erwarten, dass die Wechselwirkung mit dem freien Stickstoff-Elektronenpaar der Seitenkette trotz geringer Elektronendichte deutlich erschwert würde. In Tabelle 28 sind die spektroskopischen Eigenschaften dargestellt.

Tabelle 28: Spektroskopische Eigenschaften von **112** sowie der protonierten Form in Dichlormethan.

	112	112+2H⁺	
Emissionsfarbe			
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	397	406	
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	460	472	
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3450	3444	
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]	552		
Φ [%]	66	62	
$t_{1/2}$ [ns]	1,7	1,9	
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$2,0 \times 10^4$	$1,9 \times 10^4$	

Fehler: Quantenausbeute: $\pm 2\%$.

Durch Protonierung wurde das Emissionsmaximum verschoben, allerdings nur von 460 nm (**112**) auf 472 nm (**112-2H⁺**). Dies entspricht einer Differenz von 552 cm⁻¹, was deutlich weniger ist, als beim Aldehyd-Derivat (**80**) beobachtet werden konnte, bei dem die Verschiebung 930 cm⁻¹ betrug. Die Quantenausbeute änderte sich genauso wenig wie die Fluoreszenzhalbwertszeit. Im Unterschied zu elektronenreichen Substituenten besteht hier eine Wechselwirkung zwischen beiden Substituenten. Auf Grund der schlechten Polarisierbarkeit der Trifluormethylgruppe, die keine π -Bindungen aufweist, ist diese aber signifikant schwächer als im Fall des Aldehyds.

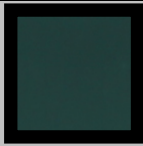

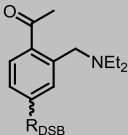
Zwar hatte von den bisher synthetisierten und untersuchten Distyrylbenzol-Derivaten die Aldehydgruppe (Substanz **80**) die stärkste Rotverschiebung bei Protonierung hervorgerufen, zugleich wies sie aber das Problem auf, dass sich die Verbindung (**80**) als instabil herausstellte (Abbildung 44). Dabei spielte es keine Rolle, welche Reste neben dem Aldehyd und der Seitenkette noch am Phenylring gebunden waren.



Abbildung 44: Links: instabiler Teil des Moleküls bei *ortho*-Substituierung mit Aldehyd und (Diethylamino)methylen (rot), rechts: alternative Struktur mit Keton.

Für analoge Verbindungen, bei denen der Aldehyd durch ein Methylketon ersetzt wurde, waren zahlreiche Derivate bekannt und wurden in der Literatur als stabil beschrieben. Da die Elektronendichte der Aldehydgruppe derjenigen einer Methylketogruppe ähnlich ist, war zu erwarten, dass auch die Wechselwirkungen der *ortho*-substituierten Aminseitenkette vergleichbar wären. Daher wurde als nächstes ein Methylketon-Substituent eingeführt (Verbindung **117**). Tabelle 29 zeigt die Daten der spektroskopischen Untersuchung.

Tabelle 29: Spektroskopische Eigenschaften von **117** sowie der protonierten Form in Dichlormethan.

	117	117+2H⁺
Emissionsfarbe		
		
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	408	435
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	477	529
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3545	4085
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		2061
Φ [%]	7	32
$t_{1/2}$ [ns]	2,0	2,0
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$2,8 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$

Fehler: Quantenausbeute: ± 2 %.

Wie erwartet verschob sich das Emissionsmaximum der Verbindung **117** in Dichlormethan bei Protonierung, und zwar von 477 nm auf 529 nm. Eine weitere Zugabe von Säure brachte keine zusätzliche Verschiebung, mit Triethylamin als Base konnte das Maximum jedoch wieder auf 477 nm verschoben werden. Die Änderung war mit einem Unterschied der Maxima von 2061 cm⁻¹ sogar noch deutlicher als beim Aldehyd-Derivat (**80**: 930 cm⁻¹). Die Quantenausbeute des Keton-Derivates **117** verdreifachte sich ungefähr bei Säurezugabe (**80**: 11 % auf 31 %). Auch die Absorption verschob sich in den längerwelligen Bereich.

Die normierten Fluoreszenzspektren der Titration von **117** mit 0 – 2 Äquivalenten Trifluoressigsäure sind in Abbildung 45 dargestellt und verdeutlichen sowohl die Verschiebung des Maximums als auch die Erhöhung der Quantenausbeute. Der Prozess der Protonierung weist einen isobestischen Punkt bei ca. 484 nm auf.

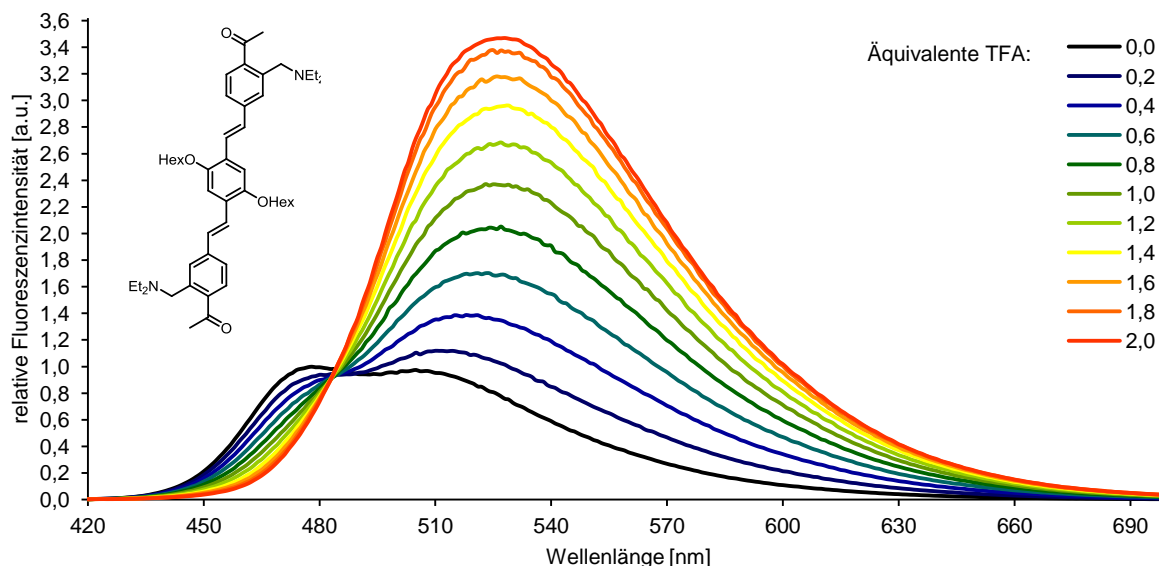
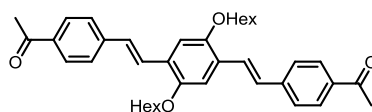


Abbildung 45: Normierte Fluoreszenzspektren der Titration der Verbindung **117** mit Trifluoressigsäure (0 - 2 Äquivalente).

Wie vorausgesagt worden war, zeigte Verbindung **117** mit einer Ketogruppe ganz ähnliche photophysikalische Eigenschaften wie das Aldehyd-Analogon **80**. In beiden Fällen konnte die Wechselwirkung zwischen der Aminseitenkette und der *ortho*-substituierten Carbonylgruppe bestätigt und durch Protonierung unterbrochen werden. Im Unterschied zum äußerst instabilen Aldehyd-Derivat **80** konnte **117** aber problemlos aufgereinigt, isoliert und gelagert werden. Um auszuschließen, dass die Ketogruppe alleine durch Säure eine Fluoreszenzverschiebung verursachen kann, wurde ebenfalls das Distyrylbenzolderivat **118** synthetisiert, bei dem gegenüber Verbindung **117** die (Diethylamino)methylen-Seitenkette fehlte. Die spektroskopischen Eigenschaften änderten sich bei Zugabe von Trifluoressigsäure nicht signifikant, sodass sie an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden (vgl. Experimenteller Teil, Kapitel 6.2).



118

Abbildung 46: Struktur der Verbindung **118**.

Nachdem bei zwei Distyrylbenzolderivaten die Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Aminseitenkette und einem Carbonyl-Kohlenstoffatom gezeigt werden konnte, wurde das Konzept auf weitere Carbonylsubstituenten ausgeweitet. Dazu wurden der Carbonsäureester (**123**) sowie die freie Säure (**124**) getestet.

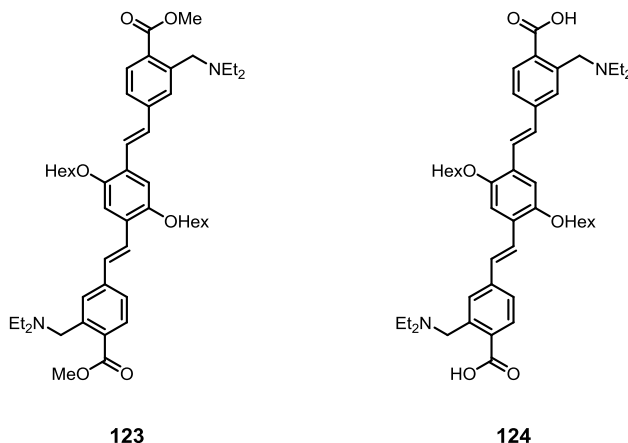
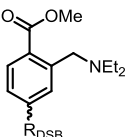
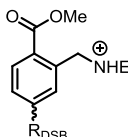
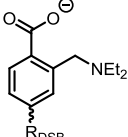
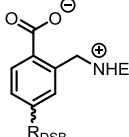


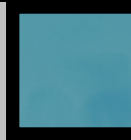



Abbildung 47: Struktur der Verbindungen **123** und **124**.

Tabelle 30: Spektroskopische Eigenschaften von **123** sowie der protonierten Form und von **124** sowie der deprotonierten Form in Dichlormethan.

	 123	 123+2H⁺	 124-2H⁺	 124
Emissionsfarbe				
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	409	429	404	420
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	474 ^a	522	472	519
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3353	4153	3566	4542
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		1940		1919
Φ [%]	27	72	69	65
$t_{1/2}$ [ns]	2,1	2,0	1,7	2,0
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$2,0 \times 10^4$	$1,9 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$

Fehler: Quantenausbeute: ± 2 %.

^a Der höhere Grünanteil bei Verbindung **123** resultiert aus einem zweiten Peak im höherwelligen Bereich mit einem Maximum bei 495 nm (vgl. auch Abbildung 48).

Für die spektroskopischen Messungen wurde das Ester-Derivat **123** durch Säure protoniert, das Carbonsäure-Derivat **124** mittels Triethylamin deprotoniert, da dieses im Neutralen als Zwitterion vorlag. Um das freie Elektronenpaar freizusetzen, mussten die Messungen daher im Basischen durchgeführt werden, sodass spektrometrisch das doppelte Carboxylatanion untersucht wurde.

Beide Substanzen zeigten ein ähnliches Verhalten (vgl. Tabelle 30). Durch die Aufhebung der Wechselwirkung zwischen der Aminseitenkette und den Carbonylgruppen wurde das Emissionsmaximum deutlich bathochrom verschoben. Mit einer Änderung des Fluoreszenzpeaks von 1940 cm^{-1} bzw. 1919 cm^{-1} liegt die Verschiebung im Bereich des Keton-Derivates (**117**: 2061 cm^{-1}). Interessanterweise sind sowohl die Verschiebungen als auch die Peakmaxima von Ester **123** und Säure **124** jeweils fast gleich. Dies lässt darauf schließen, dass die Verschiebung des Emissionsmaximums weitgehend unabhängig von Ladungen bzw. der Elektronendichte an der Carbonylgruppe ist, da sich diese zwischen den beiden Verbindungen deutlich unterscheiden. Vielmehr spielt die Polarisierbarkeit des Kohlenstoffatoms die entscheidende Rolle.

Während sich die Quantenausbeute mit Ester als Carbonylfunktion von $27 \pm 2\%$ durch Protonierung auch $72 \pm 2\%$ deutlich erhöht, sind die Werte beim Carboxylat innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig davon, ob der Stickstoff der Seitenkette protoniert wurde oder nicht. Für die Quantenausbeute konnte kein eindeutiger Trend festgestellt werden. In Abbildung 48 ist die Titration des Esters **123** mit Trifluoressigsäure an Hand der Emissionsspektren gezeigt, die einen isobestischen Punkt bei ca. 475 nm zeigen.

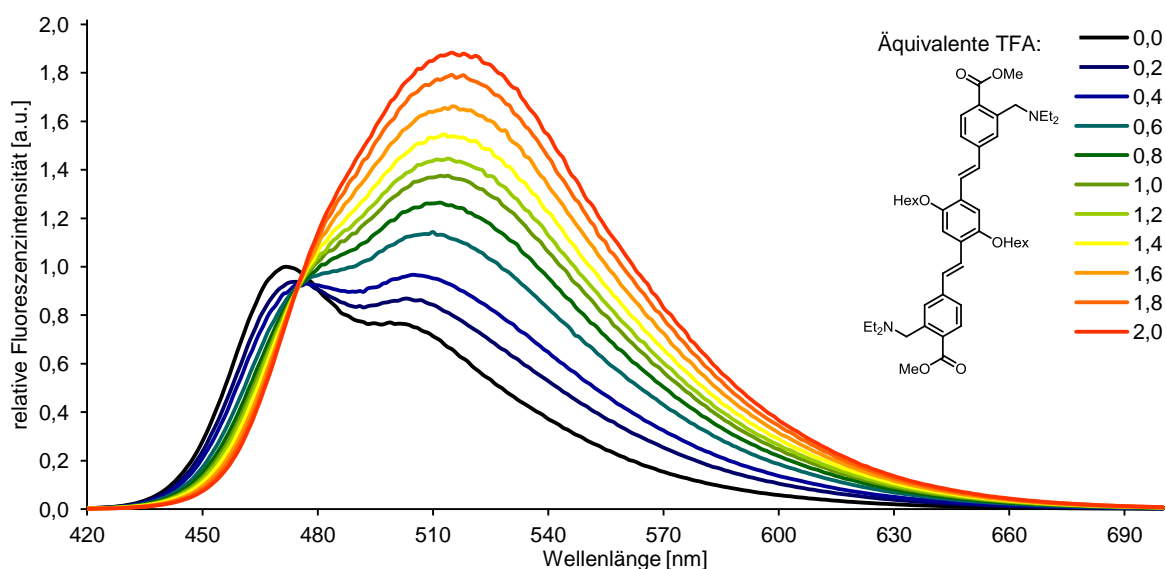


Abbildung 48: Normierte Fluoreszenzspektren der Titration der Verbindung **123** mit Trifluoressigsäure (0 - 2 Äquivalente).

Um auch für diese beiden Substituenten sicherzustellen, dass die Fluoreszenzverschiebung nicht nur aus der Wechselwirkung einer Gruppe mit Trifluoressigsäure resultiert, wurden die analogen Distyrylbenzole ohne die (Diethylamino)methylen-Seitenkette synthetisiert. In beiden Fällen wurde bei Protonierung des Esters (**126**) bzw. Deprotonierung der Carbonsäure (**127**) weder eine signifikante Verschiebung des Fluoreszenzmaximums noch eine Veränderung der Quantenausbeute beobachtet (vgl. Experimenteller Teil, Kapitel 6.2).

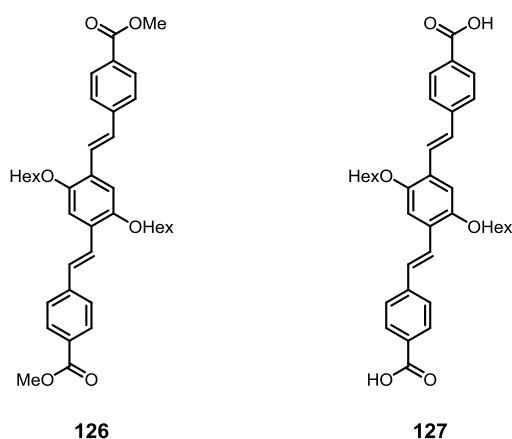
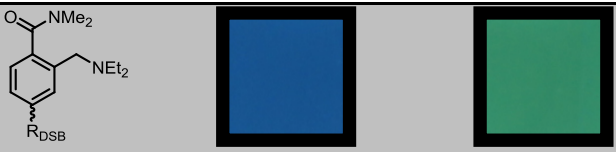


Abbildung 49: Struktur der Verbindungen **126** und **127**.

Als letzte Carbonyl-Funktionalität wurde eine Amidgruppe getestet. Auf Grund ähnlicher elektronischer Eigenschaften war der Vergleich mit dem zuvor getesteten Ester-Derivat (**123**) besonders interessant. In Tabelle 31 sind die spektroskopischen Daten dargestellt.

Tabelle 31: Spektroskopische Eigenschaften von **130** sowie der protonierten Form in Dichlormethan.

	130	130+2H⁺
Emissionsfarbe		
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	399	413
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	455	509
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3085	4566
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		2331
Φ [%]	49	43
$t_{1/2}$ [ns]	1,5	1,8
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$3,4 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$

Fehler: Quantenausbeute: $\pm 2\%$.

Im Vergleich zum Ester-Derivat (**123**) fiel auf, dass die Verschiebung mit 2331 cm^{-1} noch etwas größer war (**123**: 1940 cm^{-1}). Zudem änderte sich die Quantenausbeute durch Protonierung mit Trifluoressigsäure nur minimal von $49 \pm 2\%$ auf $43 \pm 2\%$ (**123**: $27\% \rightarrow 72\%$). Für die Quantenausbeute konnte kein direkter Zusammenhang zur (elektronischen) Struktur des Substituenten festgestellt werden.

Aus den Ergebnissen konnten auch zwischen unterschiedlichen Carbonylgruppen Unterschiede festgestellt werden: Durch die geringere Elektronegativität des Amid-Stickstoffs im Vergleich zu Sauerstoff ist die C=O-Bindung des Säureamids besser polarisierbar als diejenige des Ester oder Carboxylats, was die stärkere Fluoreszenzverschiebung erklärt.

Um die Hypothese, nach der die Änderung des Emissionsmaximums fast ausschließlich von der Polarisierbarkeit abhängt, wurde die Carbonylgruppe durch eine Nitrilgruppe ersetzt. Aus der Dreifachbindung resultiert eine geringere Bindungslänge, wodurch das Kohlenstoffatom durch die Wechselwirkung mit einem freien Elektronenpaar schlechter positiviert werden kann. Entsprechend sollte die Verschiebung durch Aufhebung dieser Wechselwirkung geringer ausfallen. Es wurde neben dem Derivat mit Nitrilsubstituenten und einer Aminseitenkette (**132**) ebenfalls das ohne Amin-Substituent (**133**) und mit zwei (Diethylamino)-methylresten (**138**) hergestellt (Abbildung 50).

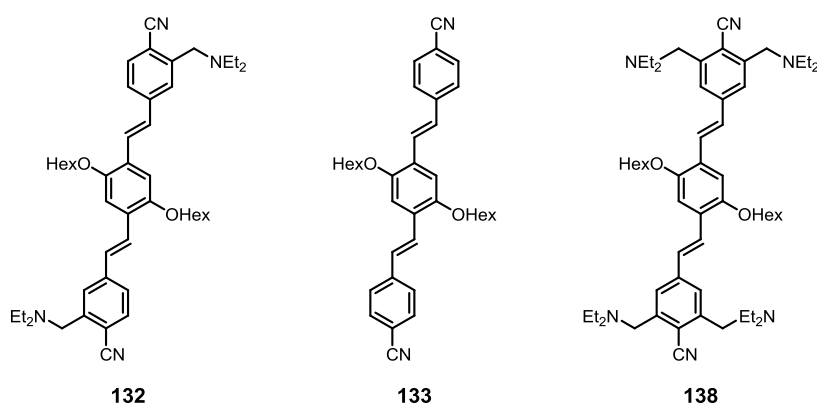
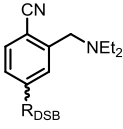
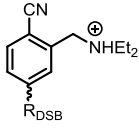
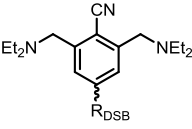
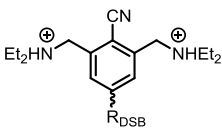






Abbildung 50: Strukturen der Verbindungen **132**, **133** und **138**.

Tabelle 32: Spektroskopische Eigenschaften von **132** und **138** sowie deren protonierten Formen in Dichlormethan.

				
	132	132+2H⁺	138	138+2H⁺
Emissionsfarbe				
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	416	426	418	441
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	477	511	<u>481</u> + 507 ¹	538
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3074	3905	<u>3134</u> / 4200 ²	4088
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		1395		<u>2202</u> / 1136 ²
Φ [%]	69	67	65	59
$t_{1/2}$ [ns]	2,1	2,1	1,7	2,5
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$5,1 \times 10^4$	$4,9 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$

Fehler: Quantenausbeute: $\pm 2\%$.

¹ Beide Maxima hatten eine fast identische Intensität.

² Unterstrichene Werte beziehen sich auf das Emissionsmaximum bei 481 nm.

Auch mit Nitril als Substituent (**132**) wurde eine Verschiebung der Fluoreszenz bei Zugabe von Trifluoressigsäure beobachtet. Mit einer Aminseitenkette war sie mit 1395 cm^{-1} aber deutlich geringer als bei den Derivaten, die eine Carbonylgruppe an Stelle des Nitrils besaßen. Die Emissionsbande bei 477 nm verschwand, wenn die Wechselwirkung durch Protonierung unterbrochen wurde. Bei diesen hatte sich das Maximum der Lumineszenzintensität durch die Protonierung um $1919 - 2331\text{ cm}^{-1}$ geändert. Mit einem Trifluormethyl-Rest dagegen hatte die Verschiebung 552 cm^{-1} betragen (Verbindung **112**). Während Carbonylgruppen bereits stark polarisiert sind und die Doppelbindung gut zusätzlich polarisierbar ist, wird die Polarisierbarkeit eines Nitrils zum einen durch die Dreifachbindung, zum anderen durch den geringeren Unterschied in der Elektronegativität verringert (EN_{C} : 2,50; EN_{O} : 3,50; EN_{N} : 3,07; $\Delta\text{EN}_{\text{C-O}}$: 1,00; $\Delta\text{EN}_{\text{C-N}}$: 0,57).^[72] Der Trend, dass aus einer Zunahme der Polarisierbarkeit auch eine stärkere intramolekulare Wechselwirkung resultiert, ist also nicht auf Carbonyl-Derivate beschränkt, sondern setzt sich mit Resten fort, die polarisierbare Mehrfachbindungen enthalten.

Das analoge Derivat ohne die Amin-Funktion (**133**) zeigte keine Fluoreszenzantwort auf Protonierung.

Nachdem der Einfluss des elektrophilen Substituenten auf die Wechselwirkung untersucht worden war, ergab sich die Frage, ob sich sie sich auch durch die Anzahl der Amin-Seitenketten beeinflussen lässt. Daher wurde Verbindung **138** mit insgesamt vier (Diethylamino)-methylen-Substituenten, zwei je Ring, untersucht.

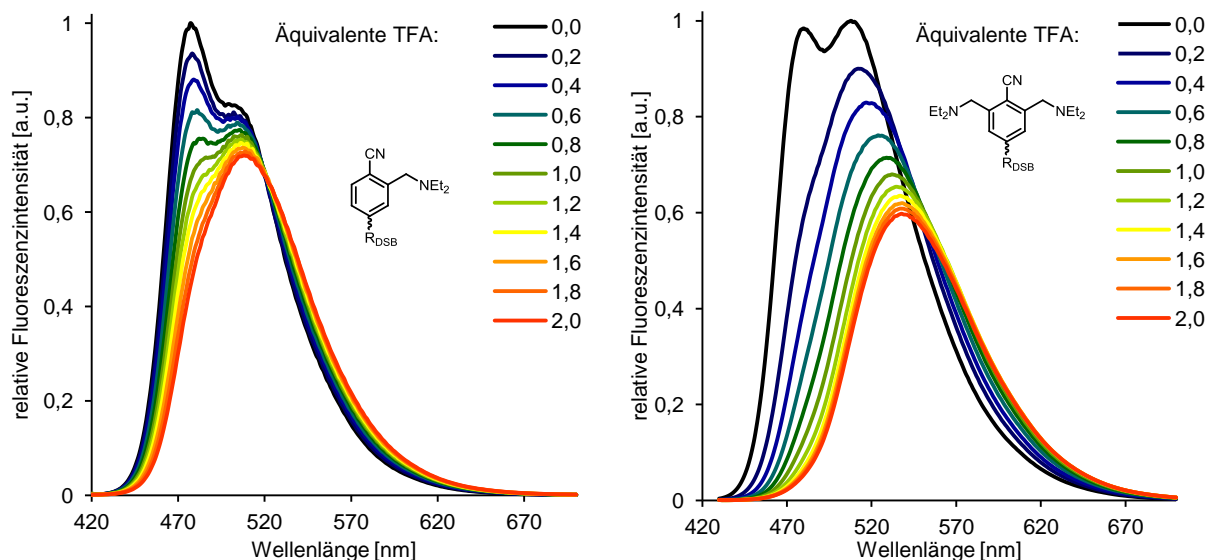
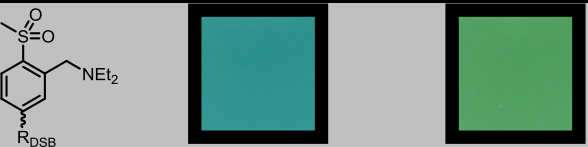


Abbildung 51: Normierte Fluoreszenzspektren der Titration der Verbindungen **132** (links) und **138** (rechts) mit Trifluoressigsäure (0 - 2 Äquivalente).

Abbildung 51 verdeutlicht, dass die Verschiebung mit zwei Seitenketten (**138**) bei Protonierung deutlich größer war. Bezieht man die Änderung bei beiden Substanzen auf das hypsochrome Maximum, änderte sich der Emissionspeak bei Verbindung **138** um 2202 cm^{-1} (mit einer Seitenkette, **132**: 1395 cm^{-1}) bereits bei Protonierung mit zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure. Allerdings ist die visuelle Farbänderung geringer als man anhand der Maxima erwarten würde, da die Lösung von **138** keine blaue Emission, sondern durch die zweite Fluoreszenzbande eher eine grüne zeigte. Dennoch resultierte aus der Verwendung von einer zusätzlichen Seitenkette je Nitrilgruppe mit weiteren freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen eine bessere visuelle Unterscheidbarkeit von unprotonierter und protonierter Form. Eine weitere Zugabe von Säure im Bereich von zwei bis vier Äquivalenten brachte keine weitere Farbverschiebung, was darauf schließen lässt, dass die Protonen schnell austauschen.

Schließlich wurde ein weiteres Derivat synthetisiert, bei dem die elektrophile Gruppe nicht auf Kohlenstoff basierte, sondern eine Sulfongruppe eingesetzt wurde (**143**, Tabelle 33).

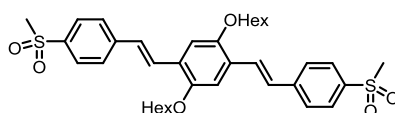
Tabelle 33: Spektroskopische Eigenschaften von **143** sowie der protonierten Form in Dichlormethan.

	143	143+2H⁺
Emissionsfarbe		
$\lambda_{\text{Abs,max}}$ [nm]	416	430
$\lambda_{\text{Em,max}}$ [nm]	479	523
Stokes Shift [cm ⁻¹]	3162	4135
Verschiebung von $\lambda_{\text{Em,max}}$ durch Säure [cm ⁻¹]		1756
Φ [%]	57	74
$t_{1/2}$ [ns]	1,3	2,5
ϵ [dm ³ /(mol*cm)]	$3,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$

Fehler: Quantenausbeute: ± 2 %.

Durch Säurezugabe konnte gezeigt werden, dass die (Diethylamino)methylen-Seitenkette auch mit der Sulfongruppe wechselwirkt. In reiner Dichlormethanolösung lag das Emissionsmaximum von Verbindung **143** bei 479 nm. Nach der Zugabe von Trifluormethansulfonsäure hatte es sich auf 523 nm verschoben, was einer Differenz von 1756 cm⁻¹ entsprach. Für dieses Derivat stieg auch die Quantenausbeute von 57 % auf 74 %, was zusätzlich die Aufhebung der intramolekularen Wechselwirkung bestätigt. Die vergleichsweise geringe Verschiebung des Emissionsmaximums ist vermutlich auf die schlechtere Polarisierbarkeit der Sulfongruppe im Vergleich zu Carbonylverbindungen zurückzuführen.

Um sicherzustellen, dass auch die Sulfongruppe alleine keine Änderung der spektroskopischen Eigenschaften hervorruft, wurde das zu **143** analoge Derivat **145** synthetisiert, bei dem die Aminseitenkette fehlte (Abbildung 50). Auch in diesem Fall wurde durch Protonierung keine Änderung in den spektroskopischen Eigenschaften festgestellt. Die Messwerte sind in Kapitel 6.2 (vgl. Experimenteller Teil) dargestellt.



145

Abbildung 52: Struktur der Verbindung **145**.

Es konnten zahlreiche Distyrylbenzole hergestellt werden, die eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen der (Diethylamino)methylen-Seitenkette und einer dazu in *ortho*-Position substituierten funktionellen Gruppen aufweisen. Diese müssen ein elektrophiles Zentrum haben, um mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs wechselwirken zu können. Es wurde herausgefunden, dass die Stärke der Wechselwirkung von der Ladung unabhängig ist, aber wesentlich von der Polarisierbarkeit des elektrophilen Zentrums abhängt. Dieses Konzept konnte erfolgreich von Carbonylverbindungen auf weitere Substituenten mit polarisierbaren Mehrfachbindungen übertragen werden.

Neben der Nutzung als Sensoren ist eine mögliche Verwendung von Distyrylbenzolen der Einsatz als Emittermaterialien in OLEDs. Die zuvor synthetisierten Substanzen bieten den Vorteil, dass die intrinsischen intramolekularen Wechselwirkungen sowie die entsprechenden funktionellen Gruppen für verschiedene Aspekte genutzt werden könnten. Beispielsweise kann durch teilweise Aufhebung der Wechselwirkung die Wellenlänge zwischen den beiden Extrema (alle Wechselwirkungen vorhanden und alle aufgehoben) beliebig eingestellt werden. Eine besonders hohe Quantenausbeute im protonierten Zustand ($72 \pm 2\%$ in DCM) hatte das Derivat gezeigt, bei dem als elektrophile Gruppe Ester verwendet worden war (Verbindung **123**). Da jedoch in der organischen Elektronik nicht ohne Weiteres Säure verwendet werden kann, wurde dieses mit Methyljodid zum doppelten Iodsalz umgesetzt (Verbindung **146**, Abbildung 53). Dieser Ansatz könnte zudem die Möglichkeit bieten, durch Umsetzung mit Diiodalkanen Oligomere oder Polymere *in situ* herzustellen. Es war zu erwarten, dass dieses einen fast identischen Effekt zur Protonierung hat, weil in beiden Fällen ein quartäres Ammoniumsalz entsteht, bei dem kein freies Elektronenpaar mehr für eine Wechselwirkung an die Estergruppe zur Verfügung steht. Da Iod jedoch häufig durch seinen Schweratomeffekt das ISC und damit eine nicht-strahlende Relaxation erleichtert, was eine niedrigere Quantenausbeute zur Folge hat, wurde mit Silbertetrafluoroborat an **146** zusätzlich eine Salzmetathese vorgenommen. Das entstandene Silberiodid konnte aus organischer Lösung abfiltriert werden, um das doppelte Ammonium-Tetrafluoroborat-Salz (Verbindung **147**, Abbildung 53) halogenfrei zu erhalten.

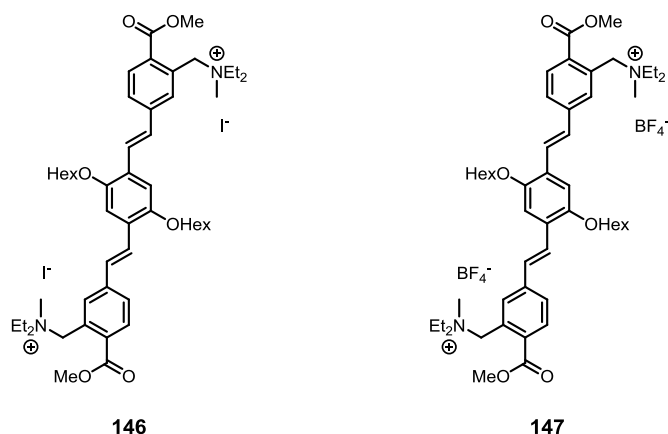


Abbildung 53: Struktur der Verbindungen **146** und **147**.

Zunächst wurden beide Ammoniumsalze in Dichlormethanlösung photophysikalisch untersucht. Die Absorptions- und Emissionsmaxima lagen damit gegenüber dem protonierten Ester-Derivat **123** bei fast unveränderten Werten (vgl. Tabelle 34). Die Quantenausbeute sank beim Iodidsalz jedoch auf $23 \pm 2 \%$ (**123** protoniert: $72 \pm 2 \%$). Durch das enthaltene Iod relaxierten die angeregten Zustände zu einem größeren Teil nicht-strahlend, sodass dieses durch Tetrafluoroborat ersetzt wurde. Dies führte zu einer Steigerung auf $71 \pm 2 \%$, womit der Wert der protonierten Substanz **123** erreicht wurde.

Tabelle 34: Spektroskopische Eigenschaften von **146** (Iodid) und **147** (Tetrafluoroborat) im Vergleich mit **123**.

	 123	 123+2H⁺	 146 (Iodid)	 147 (Tetrafluoroborat)
Absorptionsmaximum [nm]	409	429	428	428
Emissionsmaximum in Dichlormethan [nm]	474	522	526	527
Emissionsmaximum im PMMA-Film [nm]	477	-	510	511
Φ in Dichlormethan [%]	27	72	23	71
Φ im Film [%]	9	-	1	3
Φ im PMMA-Film [%]	53	-	12	44

Fehler: Quantenausbeute: $\pm 2 \%$.

Um die Eignung als Emittermaterialien zu testen, wurden vom Ausgangsmaterial **123** sowie von den beiden quartären Aminsalzen (**146** Iodid und **147** Tetrafluoroborat) Filme hergestellt, und zwar zum einen als Reinsubstanz und zum anderen mit fünf Gewichtsprozenten in einer PMMA-Matrix. Dabei zeigte sich, dass die Quantenausbeute ohne Matrixmaterial durchgängig auf Werte unter 10 % absank, da es offensichtlich zur gegenseitigen Fluoreszenzlöschung kam. In einer Matrix aus PMMA war der Anteil strahlender Relaxation beim Iodid-Salz immer noch gering ($\Phi = 12 \pm 2 \%$). Für das Ausgangsmaterial sowie für das Tetrafluoroborat-Salz konnten aber deutlich höhere Werte von $53 \pm 2 \%$ bzw. $44 \pm 2 \%$ gemessen werden. Auf Grund dieser Werte wären die Materialien aussichtsreich, um sie als Emitter in OLEDs zu testen.

Durch Silke Koser, M. Sc., wurde im Arbeitskreis getestet, inwieweit sich mit dem Ester-substituierten DSB **123** sowie dem doppelten Ammoniumsalz Filme und OLEDs herstellen lassen. Um die Fluoreszenzlöschung durch Iod zu vermeiden, wurde das Tetrafluoroborat **147** für die Tests verwendet.⁸ Verbindung **123** ließ sich jedoch nicht als homogene Schicht aufbringen. Sowohl auf ITO als auch auf PEDOT entzetzten die Filme stark und bildeten kristalline Bereiche. Substanz **147** dagegen bildete homogene, amorphe Filme, wie sie für OLEDs benötigt werden. Für **123** musste daher ein Matrixmaterial eingesetzt werden, um homogene Filme zu erhalten, die die Voraussetzung für Tests der Verbindungen als Emitter in OLEDs darstellen.

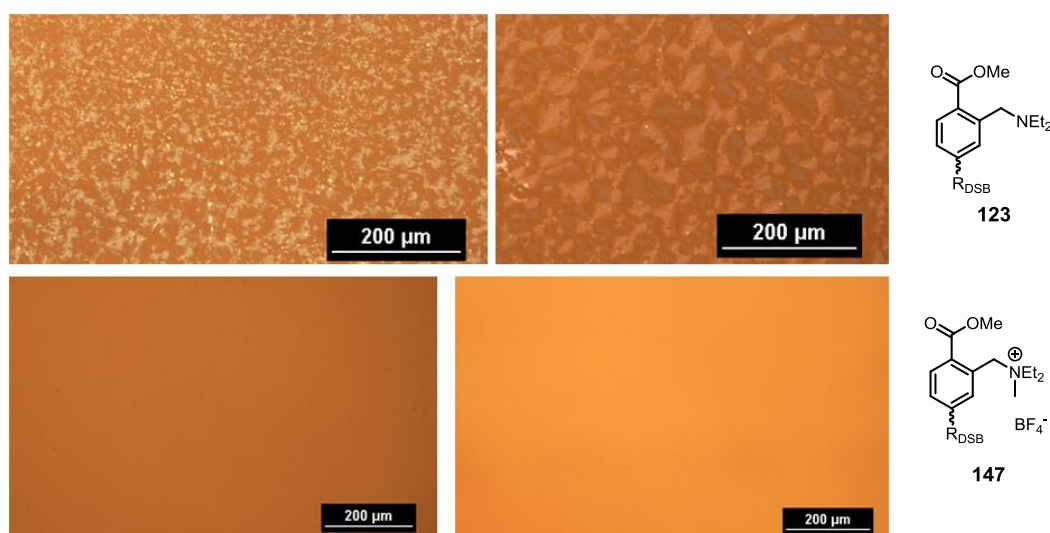


Abbildung 54: Aufnahmen von rotationsbeschichteten Filmen mit einem Polarisationsmikroskop (Hellfeld mit gekreuzten Filtern); oben links: **123** auf ITO, oben rechts: **123** auf PEDOT, unten links: **147** auf ITO, unten rechts: **147** auf PEDOT.

⁸ Die Herstellung der Filme erfolgte durch Silke Koser in Laboren des Arbeitskreises.

Um die prinzipielle Eignung der beiden Verbindungen **123** und **147** als Emitter zu überprüfen, sollten im Folgenden mit einem Standardaufbau einfache OLEDs hergestellt werden. Um die Lage der Grenzorbitale zu ermitteln, wurden zum einen DFT-Rechnungen durchgeführt. Als Näherung wurde das Ester-Derivat ohne Seitenketten (Verbindung **126**) berechnet (Spartan10, B3LYP, 6-311+G**). Demnach lag das HOMO bei - 5,44 eV, das LUMO bei - 2,51 eV. Die cyclovoltammetrische Untersuchung von Substanz **123** ergab ein Oxidationspotential von - 5,53 eV. Von Material **147** konnte kein Cyclovoltammogramm gemessen werden. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden beide Materialien (**123** und **147**) im Verhältnis 1 : 2 mit Polystyrol als Matrix als Emitterschicht eingesetzt. Auf Grund der theoretischen und experimentellen Ergebnisse wurde folgender Aufbau gewählt, um einen einfachen Test der beiden Materialien auf Elektrolumineszenz durchzuführen:⁹

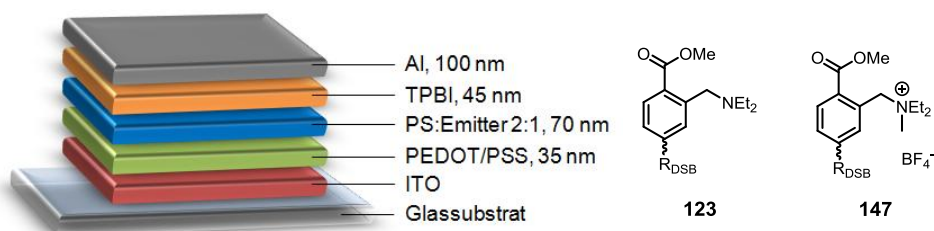
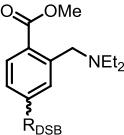


Abbildung 55: Aufbau der OLEDs mit Verbindung **123** und **147**.

Mit Verbindung **147** (Tetrafluorborat-Salz) konnte keine nennenswerte Elektrolumineszenz gemessen werden. So lag die Leuchtdichte stets unter 10^{-3} cd/m², weshalb auf eine Darstellung der Messergebnisse verzichtet wurde. Tabelle 35 zeigt die durchschnittlichen sowie die besten Leistungsdaten mit dem Ester-DSB **123**.

Tabelle 35: Werte der optimierten OLEDs, jeweils Durchschnitt aus vier vermessenen Pixeln zweier OLEDs und höchster Wert (bzw. niedrigster für Stromdichte und Turn-on Spannung).

Emittermaterial		123
Maximale Stromdichte [mA/m ²]		1430 / <u>797</u>
Maximale Leuchtdichte [cd/m ²]		1,67 / <u>5,03</u>
Maximale Stromeffizienz [cd/A]		2,51 / <u>4,64</u>
Maximale Leistungseffizienz [lm/W]		$1,34 \cdot 10^{-4}$ / $2,57 \cdot 10^{-4}$
Turn-on Spannung [V] ^a		4,8 / <u>4,4</u>

^a Spannung bei 1 cd/m².

⁹ Die Herstellung und Vermessung der OLEDs erfolgte durch Silke Koser in Laboren des Arbeitskreises.

Die Effizienzen waren durchgehend sehr niedrig, weshalb auch nur eine geringe Leuchtdichte von maximal 5 cd/m^2 erreicht werden konnte. Allerdings wurden für den Aufbau der OLED keinerlei Optimierungen vorgenommen, da es sich nur um einen ersten Test handeln sollte. Einzig die Turn-on Spannung lag mit unter 5 Volt in einem akzeptablen Bereich.

Die Verwendung von Distyrylbenzole in OLEDs ist bereits erprobt. Auch das hier verwendete Substitutionsmuster ermöglicht neben der Verwendung als Sensoren zumindest theoretisch einen Einsatz als Emitter in OLEDs. Ob sich die Effizienzen noch in akzeptable Bereiche steigern lassen, muss durch weitere Tests geklärt werden. Diese waren jedoch kein Gegenstand der vorliegenden Arbeit, da sie noch einen erheblichen Zeitaufwand erfordern.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Da in OLEDs durch Rekombination positiver und negativer Ladungsträger Exzitonen in dreifach entarteten Triplett-Zuständen sowie in Singulett-Zuständen rein statistisch im Verhältnis 3 : 1 entstehen und fluoreszente Farbstoffe eine strahlende Relaxation nur aus dem Singulett-Zustand erlauben, sind Konzepte nötig, um auch Triplett-Exzitonen zur Lichtemission nutzen zu können. Indem die energetische Lage von T_1 durch geschicktes Moleküldesign mit elektronenreichen Donor- und elektronenarmen Akzeptorteilen an diejenige von S_1 angenähert wird, ist durch die Umgebungswärme ein $T_1 \rightarrow S_1$ - Übergang möglich. Dieses Konzept der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF) ermöglicht eine theoretische interne Quanteneffizienz von 100%.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Synthese neuer blauer TADF-Emittermaterialien mit hohen Quantenausbeuten, einem effizienten Triplett-Singulett-Übergang sowie kurzen Lebenszeiten der angeregten Zustände. Dazu war sowohl eine zeiteffiziente Synthese als auch die spektroskopische Untersuchung der neuen Materialien nötig. Als Ausgangsstruktur diente Diphenylsulfon, das bereits als Akzeptorsystem für TADF-Emitter bekannt war.^[19,20] Diese wurde im ersten Teil der vorliegenden Arbeit variiert, um mit neuen Materialien die zuvor genannten Eigenschaften zu verbessern.

5.1 TADF-Materialien: Variation des Akzeptorsystems

An Hand vorangegangener eigener Forschungen oder Veröffentlichungen zu anderen Akzeptorsystemen von Fluoreszenzfarbstoffen, die TADF zeigen, wurden zahlreiche Variationen entwickelt und mit Carbazol als Standard-Donor synthetisiert (Abbildung 56). Indem Quantenausbeute, Relaxationsdauer der Triplett-Zustände sowie die Emissionsfarbe gemessen wurden, konnten alle neuen Materialien zeiteffizient klassifiziert werden, um nur an den aussichtsreichsten weiterzuarbeiten. Während die Quantenausbeute in Toluol gemessen werden musste, um sie bewerten zu können, wurden die Messung der verzögerten Fluoreszenz in Chloroform durchgeführt, da sie deutlich unempfindlicher ist und damit schneller bewerkstelligt werden konnte als in Toluol.

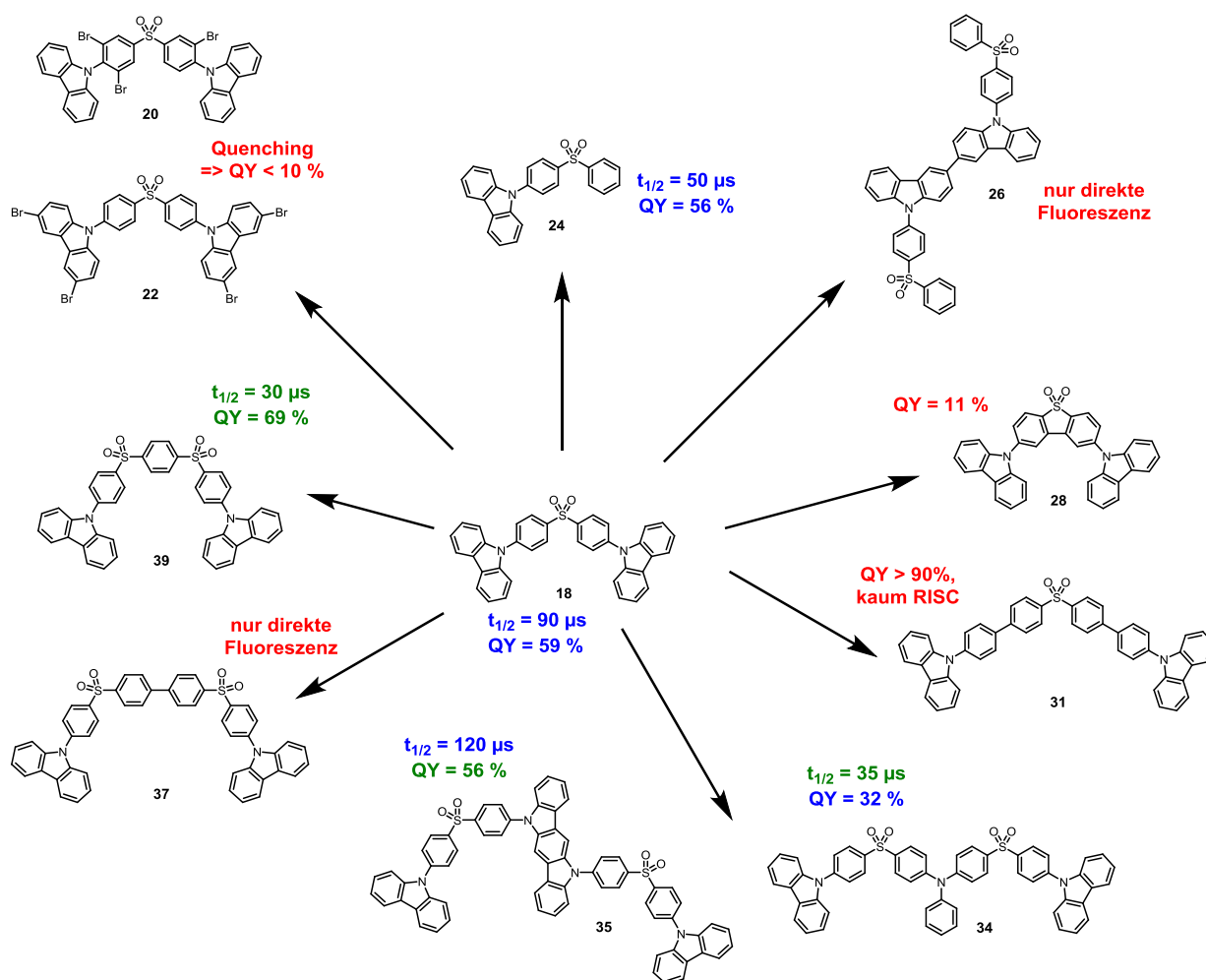


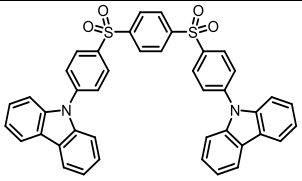
Abbildung 56: Übersicht über getestete Strukturen von Carbazol-substituierten Phenylsulfon-Derivaten und Klassifizierung nach Quantenausbeute und Fluoreszenzlebenszeiten: rot: Wert oder Eigenschaft schließt eine Verwendung als TADF-Emitter aus; blau: keine signifikante Verbesserung gegenüber 18; grün: verbesserte Eigenschaften (QY in Toluol, $t_{1/2}$ in Chloroform).

Während Halogenierungen in früheren eigenen Forschungen zu kürzeren Fluoreszenzlebenszeiten bei fast unverändert hohen Quantenausbeute geführt hatten,^[55] konnten am Sulfon-System mit den Brom-substituierten Derivaten **20** und **22** nicht einmal 10 % Quantenausbeute erreicht werden. Die Verringerung der Anzahl der Carbazol-Donoren (**24**) änderte an den entscheidenden Werten nur wenig, während das analoge Dimer (**26**) gar keine verzögerte Fluoreszenz mehr zeigte. Obwohl eine erhöhte Rigidität am Donor den Triplett-Singulett-Übergang bei fast allen bekannten Beispielen erleichtert und die Quantenausbeute meist steigert, führte die gleiche Variation am Akzeptorsystem in diesem Fall zu einer deutlich verringerten Quantenausbeute (**28**). Durch eine räumliche Trennung von Donor- und Akzeptor konnte diese zwar auf fast 100 % gesteigert werden, allerdings lief dann das RISC fast nicht mehr ab (**31**). Deutlich erfolgreicher waren alternierende Donor-Akzeptor-Strukturen. So konnte mit Verbindung **34** die Halbwertszeit der verzögerten Komponente auf

35 μs gesenkt werden (Referenzverbindung **18**: 90 μs). Die hierbei noch vergleichsweise niedrige Quantenausbeute von 32 % konnte mit Material **35** auf 56 % gesteigert werden, was für blaue TADF-Emitter bereits einen vergleichsweise guten Wert darstellt (bekannte blaue Emitter erreichen meist 50 - 70 %). Noch aussichtsreicher war die Insertion einer weiteren Akzeptorgruppe. Ein zu großer Abstand beider verhinderte zwar das RISC (**37**), Verbindung **39** zeigte gegenüber der Referenz **18** sowohl höhere Quantenausbeuten in Lösung und im Film (ca. 69 % vs. ca. 59 % bei Verbindung **18**) als auch eine schnellere Relaxation der angeregten Triplett-Zustände (in Chloroform **39**: 30 μs ; **18**: 90 μs).

Die Ergebnisse zeigten, dass Variationen, die sich in anderen Akzeptorsystemen als erfolgreich erwiesen hatten, nicht auf das Diphenylsulfon-System übertragbar sind. Es wurden keine Trends festgestellt, die für alle TADF-Systeme gelten können. Während Änderungen an anderen Systemen zu deutlich verbesserten Eigenschaften führten, waren Sulfon-basierte Materialien bei der identischen Variation als Emitter nicht einsetzbar. Mit Material **39** war jedoch eine Akzeptorstruktur gefunden worden, die durch Variation der Donorgruppen hervorragende Eigenschaften als potentielles Emittermaterial versprach.

Tabelle 36: Struktur von Verbindung **39** und Auswahl der spektroskopischen Eigenschaften.

	$\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm]	466 (Chloroform), 427 (Toluol)
	$t_{\frac{1}{2},v}$ [μs]	30 \pm 3,0 (Chloroform), 130 \pm 13 (Toluol), 180 \pm 18 (PMMA-Film)
	Φ [%]	69 \pm 2 (Toluol), 72 \pm 2 (PMMA-Film)

5.2 TADF-Materialien: Variation des Donorsystems

Im zweiten Teil der Arbeit wurden in Kombination mit dem neu entwickelten Akzeptorsystem von Verbindung **39** verschiedenste Donoren als Alternative zu Carbazol getestet. Alle Zielverbindungen konnten durch eine einstufige nukleophile Substitution aus Verbindung **38** und den entsprechenden Donor-Vorstufen synthetisiert werden (Abbildung 57). Erstere wurde aus günstigen Edukten im Grammmaßstab synthetisiert, letztere waren kommerziell erhältlich oder in einem Reaktionsschritt darstellbar. Somit konnte eine zeit- und kosteneffiziente Synthese möglichst vieler Derivate realisiert werden. Abbildung 57 zeigt eine Auswahl der eingesetzten Donoren.

Aus der Vergrößerung des elektronenreichen Systems durch Naphthylamine (Beispiel **45**) als Donoren, um die Emissionsfarbe einstellen zu können, resultierte ein deutlich schlechteres oder gar kein RISC. Folglich wurde das Donorsystem wieder verkleinert und

zunächst unsubstituiertes Diphenylamin verwendet (**48**). Damit konnte die Halbwertszeit der verzögerten Lumineszenz bereits halbiert werden (**48**: $t_{1/2} = 15 \mu\text{s}$; **39**: $t_{1/2} = 30 \mu\text{s}$). Auch die Quantenausbeute (64 %) sowie die Emissionsfarbe ($\lambda_{\text{Em,max}} = 452 \text{ nm}$) erreichten Werte, die für einen Einsatz als blauer Emittor vielversprechend waren. Durch die *para*-Substitution des Diphenylamins durch stark elektronenschiebende *tert*-Butylgruppen (Material **50**) konnte die Quantenausbeute um 10 % auf 73 % gesteigert werden.

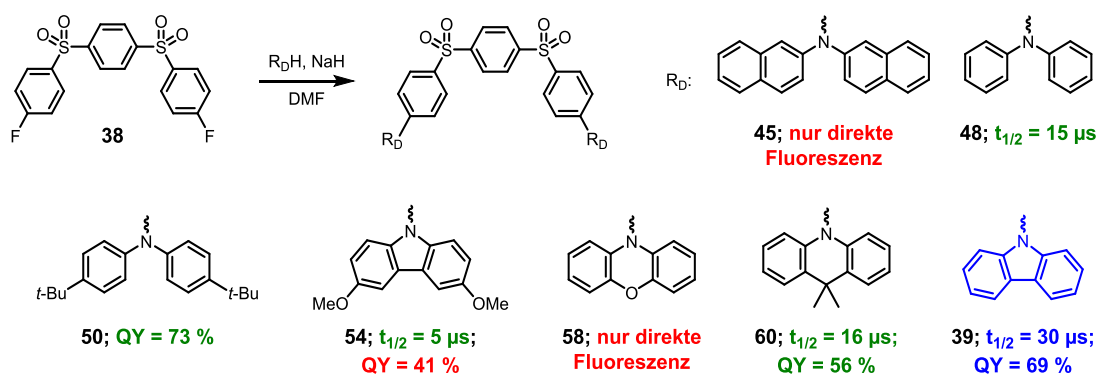


Abbildung 57: Auswahl getesteter Donoren und Klassifizierung nach Quantenausbeute und Fluoreszenzlebenszeiten: rot: Wert oder Eigenschaft schließt eine Verwendung als TADF-Emitter aus; grün: verbesserte Eigenschaften; blau: Referenz **39** (QY in Toluol, $t_{1/2}$ in Chloroform).

In ähnlichen TADF-Systemen hatte 3,6-Dimethoxycarbazol bereits erfolgreich als Donor Verwendung gefunden, da es die Fluoreszenzlebenszeit signifikant gesenkt hatte.^[20] Mit diesem Donor und der neuen Akzeptorstruktur (**54**) lag die Halbwertszeit der langsameren Emissionskomponente mit $5 \mu\text{s}$ tatsächlich außergewöhnlich niedrig. Allerdings führte die Substitution auch zu einer Bevorzugung nicht-strahlender Relaxation, wodurch die Quantenausbeute auf 41 % sank (Carbazol-Derivat **39**: 69 %).

Ein weiterer, bereits mehrfach verwendeter Donor für Substanzen, die verzögerte Fluoreszenz zeigten, war Phenoxazin, mit dem Verbindung **58** hergestellt wurde. In diesem System führte er aber vermutlich zu einem größeren Singulett-Triplett-Abstand, sodass ausschließlich direkte Lumineszenz beobachtet wurde. Erfolgreicher war 9,9-Dimethylacridin als Donor (Verbindung **60**). Hiermit konnte die Halbwertszeit der verzögerten Komponente auf $16 \mu\text{s}$ gesenkt werden, während die Quantenausbeute bei 56 % lag. Gegenüber Carbazol stehen die *ortho*-Protonen in einem engeren Winkel zueinander, was die sterischen Hinderung in Richtung der C-N-Bindung erhöht, die Konjugation zwischen Donor und Akzeptor verringert und dadurch den intramolekularen Ladungsübergang erleichtert, der für die verzögerte Fluoreszenz essentiell ist.

Im Folgenden wurden verschiedene Tests unternommen, um den sterischen Anspruch des Donors weiter zu steigern. Mit Carbazol-Derivaten war die Hinderung wohl bereits zu groß,

sodass die Synthesen nicht erfolgreich waren. Abbildung 58 zeigt dagegen Diphenylamin-basierte Verbindungen, bei denen der sterische Anspruch erfolgreich erhöht werden konnte.

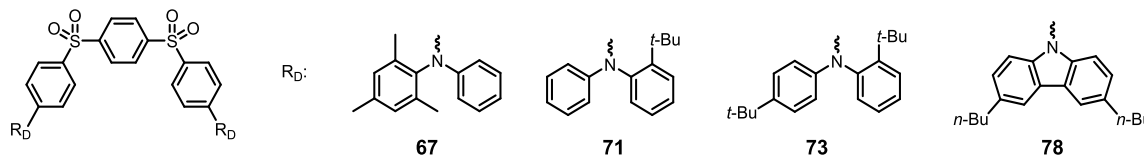


Abbildung 58: Auswahl getesteter Donoren zur Erhöhung des sterischen Anspruchs.

Mit 2,4,6-Trimethyl-*N*-phenylanilin konnte Material **67** hergestellt werden, bei dem die *ortho*-Methylgruppen die Verdrehung des entsprechenden Phenylrings im Vergleich mit unsubstituiertem Diphenylamin verstärkte. Einen ähnlichen Effekt ließ sich erzielen, indem an einem Phenylsubstituenten des Diphenylamins an der 2-Position eine *tert*-Butylgruppe eingeführt wurde (Zielverbindung **71**). Durch einen weiteren *tert*-Butylsubstituenten an der 4-Position des anderen Phenylrings wurde zudem die Donorstärke weiter gesteigert (Zielverbindung **73**). Die Verbindungen **67**, **71** und **73** wiesen alle eine Emission im blauen Spektralbereich ohne einen unerwünschten signifikanten Grünanteil auf (Tabelle 37).

Tabelle 37: Vergleich der wichtigsten spektroskopischen Messwerte von **39** mit **67**, **71**, **73** und **78**.

Verbindung	39	67	71	73	78
Donor					
$\lambda_{Em,max}$ in Toluol /	427 /	452 /	443 /	454 /	449 /
PMMA-Film [nm]	401	399	425	432	421
$t_{1/2}$ in CHCl ₃ / Toluol /	30 / 130 /	95 / 70 /	50 / 15 /	70 / 20 / 185	25 / 50 / 190
Film [μ s]	180	210	180		
Φ in Toluol / Film /	69 / 72 /	79 / 80 /	82 / 81 /	80 / 82 / 41	70 / 74 / 38
Toluol an Luft [%]	36	43	41		

^a Eine genauere Auswertung war nicht möglich, da direkte und verzögerte Komponente nicht exakt voneinander zu trennen waren.

Mit allen drei Substanzen konnten sowohl in entgaster Toluollösung als auch in PMMA-Filmen Quantenausbeuten von ca. 80 % erreicht werden. Für blaue TADF-Emitter waren bislang kaum Materialien bekannt, die Quantenausbeute über 70 % erreichten, sodass die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Farbstoffe einen deutlichen Fortschritt darstellten.

In Lösung lagen alle Halbwertszeiten der verzögerten Komponente unter 100 μs , was dem Bereich bekannter blauer Emitter entspricht.

Um ein Carbazol-basiertes, löslich prozessierbares Emittermaterial einsetzen zu können, wurde mit 3,6-Di-*n*-butylcarbazol Zielstruktur **78** synthetisiert, das ebenfalls eine hohe Quantenausbeute bei kurzen Fluoreszenzlebenszeiten aufwies.

Von den entwickelten und spektroskopisch untersuchten Emittermaterialien **67**, **71**, **73** sowie **78** wurden die Lagen der Grenzorbitale durch theoretische Rechnungen, cyclovoltammetrische Messungen sowie Photoelektronenspektroskopie (letzteres durch Dr. Stefan Höfle, LTI Karlsruhe) näherungsweise ermittelt. Die Stabilität wurde durch thermogravimetrische Analysen bestätigt. Auf Grundlage aller Messdaten konnten durch Nils Jürgensen (InnovationLab GmbH) mit diesen vier Substanzen als Emitter rein blaue OLEDs gebaut und optimiert werden. Mit diesem Aufbau konnten Leuchtdichten von 5100 - 9400 cd/m^2 , Stromeffizienzen von 3,1 – 4,6 lm/W sowie externe Quanteneffizienzen von 4,2 – 5,7 % erreicht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass auch für die Donorstrukturen die Variationen bekannter TADF-Materialien bestenfalls eine Idee geben können, welche Donoren bei einem neuen Akzeptorsystem erfolgreich sein könnten. Dagegen war die Erhöhung des sterischen Anspruchs sehr erfolgreich, da die Quantenausbeute signifikant erhöht werden konnte. Mit Werten um 80 % lagen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Materialien unter den besten bekannten blauen TADF-Emitter.

5.3 TADF-Materialien: Ausblick

Auch wenn im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits mehrere neue TADF-Emittermaterialien mit blauer Emission entwickelt werden konnten, bieten diese Substanzen noch weiteres Potential für zukünftige Forschungen. Als besonders erfolgreich hat sich im erforschten System die Kombination aus sterischer Hinderung zwischen Donor und Akzeptor sowie Substituenten mit positivem induktivem Effekt am Donor wie *tert*-Butylgruppen gezeigt. Um elektronisch wirksam sein zu können, muss dieser Rest an Carbazol an den 3,6-Positionen gebunden sein. Da er aber gleichzeitig als Kristallisationsanker wirkt, ist eine Flüssigprozessierung auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht mehr möglich. Abhilfe können löslichkeitsvermittelnde Gruppen schaffen. Dazu könnten die freien 2- sowie 7-Positionen genutzt werden, um *n*-Alkylreste wie *n*-Butyl anzufügen (Abbildung 59, 1. Donor). Bei unzureichender Löslichkeit können sie zudem fast beliebig verlängert werden.

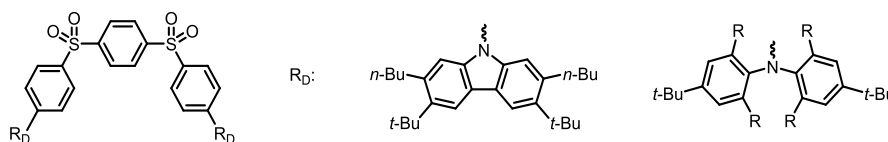


Abbildung 59: mögliche Strukturen zukünftiger Emittter.

Eine weitere Möglichkeit wären Diphenylamin-Donoren mit *tert*-Butylresten in *para*-Position. Die sterische Hinderung und die damit verbundene Verdrehung der Phenylringe zur Sulfonebene könnte durch die Reste in *ortho*-Position zur Stickstoffbindung (Abbildung 59, 2. Donor) erreicht werden. Hier müssten die Substituenten derart optimiert werden, dass der sterische Anspruch möglichst groß ist, die Synthese aber trotzdem noch möglich ist.

Schließlich könnten die OLEDs mit den vorhandenen Emitttern optimiert werden, indem z.B. andere Matrix- oder Ladungstransportmaterialien getestet werden oder die Schichtdicken systematisch variiert werden.

5.4 Distyrylbenzole: Zusammenfassung

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Substanzklasse der Distyrylbenzole (DSBs). Im Unterschied zu den speziell als Emittter hergestellten TADF-Materialien liegt der Vorteil dieser Verbindungen in den vielfältigen Einsatzbereichen, die von organischer Elektronik über Sensorik und Farbstoffen zu zahlreichen weiteren Anwendungen reichen. Im Rahmen dieser Arbeit sollten DSBs entwickelt und untersucht werden, die über intramolekulare Wechselwirkungen verfügen. Dazu wurden an den beiden terminalen Phenylringen des DSB-Grundgerüsts (Diethylamino)methylen-Substituenten in *meta*-Position zur Styrolbindung eingeführt. Nun war es das Ziel, zu dieser Seitenkette wiederum in *ortho*-Position (*para* zur DSB-Achse) verschiedenste Substituenten zu testen. Es wurde erwartet, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs Elektronendichte an die Benzylposition doniert, sofern es sich an dieser Stelle um ein elektronenarmes Kohlenstoffatom, z.B. einer Carbonylgruppe, handelt. Als erstes Derivat wurde eine Aldehydgruppe als Substituent ausgewählt (Verbindung **80**, Abbildung 60).

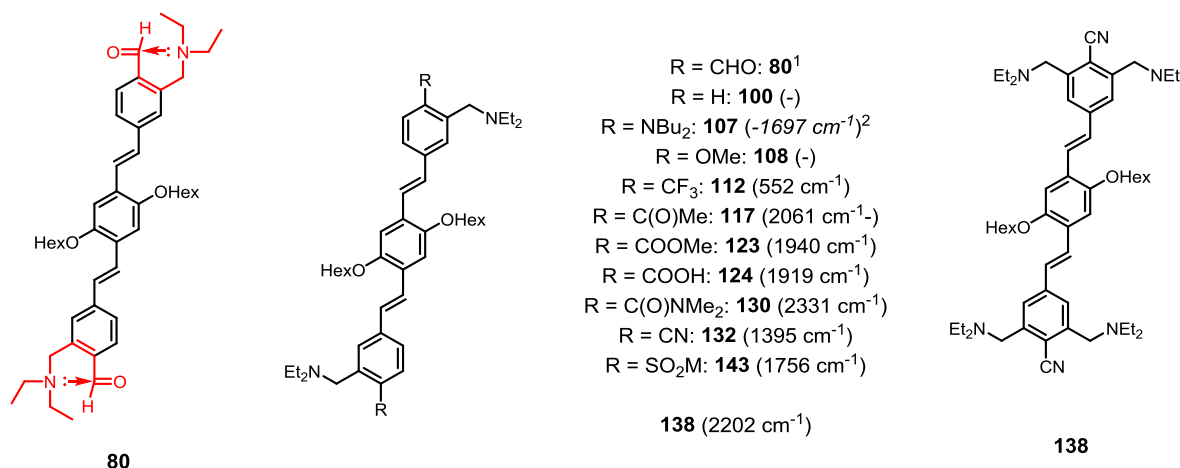


Abbildung 60: Links: Grundstruktur von Distyrylbenzolen mit intramolekularen Wechselwirkungen; mitte und rechts: Übersicht der synthetisierten Verbindungen; in Klammern: Verschiebung des Emissionsmaximums durch Aufhebung der Wechselwirkung bei Protonierung in Dichlormethan; ¹ instabile Verbindung; ² Verschiebung resultierte nicht aus einer intramolekularen Wechselwirkung.

Im Verlauf der Synthese traten allerdings erhebliche Probleme auf, da sich zahlreiche Zwischenstufen als instabil zeigten. Es stellte sich heraus, dass das Strukturmotiv des Benzaldehyds mit der (Diethylamino)methylen-Seitenkette dafür verantwortlich war, also eben die Struktur, die zum Erzeugen von intramolekularen Wechselwirkungen benötigt wurde (in Abbildung 60 rot markiert). Es gelang jedoch, als Vorläufer zu Verbindung **80** das Analogon herzustellen, bei dem die Aldehydgruppen acetalisch geschützt sind. Diese stabile Verbindung konnte aufgereinigt, als Reinstoff isoliert und gelagert werden und durch Entschützung mit Trifluoressigsäure *in situ* in die Zielsubstanz **80** überführt werden. An dieser konnte gezeigt werden, dass eine Protonierung (mit Trifluoressigsäure) bzw. Deprotonierung (mit Triethylamin) der freien Elektronenpaare am Stickstoff das Emissionsmaximum reversibel verschob. Lag es in Dichlormethan ohne Protonierung bei 516 nm, änderte es sich durch Säurezugabe auf 542 nm, die Quantenausbeute stieg von 11 % auf 31 %. Der Grund ist im konjugierten π -System zu sehen: Durch die Wechselwirkung wird die Konjugation der Carbonylgruppen zur Distyrylbenzolachse geschwächt, was eine Verkleinerung des π -Systems und eine hypsochrome Verschiebung des Maximums zur Folge hat. Durch Protonierung kann der Aldehydsubstituent wieder eine ungehinderte Konjugation mit dem DSB-System eingehen und die Emission verschiebt sich bathochrom. Um sicherzugehen, dass die Verschiebung ihre Ursache in der beschriebenen Wechselwirkung hat, wurde Verbindung **80** mit den Derivaten verglichen, bei denen entweder die Aminseitenkette oder der Aldehydsubstituent fehlte (**100**). In beiden Fällen änderte sich die Emission weder in ihrer Wellenlänge noch in ihrer Intensität.

Im Folgenden wurden verschiedenste Substituenten (R in mittlerer Struktur in Abbildung 60) getestet. Mit elektronenreichen Resten wie z.B. Methoxy (Verbindung **108**) konnte keinerlei

Fluoreszenzänderung gemessen werden. Dies war zu erwarten, da der nukleophile Stickstoff hier keine Elektronendichte donieren kann. Trifluormethan (Verbindung **112**) stellt zwar einen elektronenarmen Rest bezogen auf das Kohlenstoffatom dar, allerdings steht keine polarisierbare Mehrfachbindung zur Verfügung. Dementsprechend resultierte aus der Protonierung eine geringe Verschiebung von 552 cm^{-1} .

Um die interessanten Eigenschaften von Verbindung **80** (Aldehyd) mit einer verbesserten Stabilität zu vereinen, wurden Ketogruppen als Substituenten verwendet (Substanz **117**). Das stabile Material zeigte bei Säurezugabe eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 477 nm auf 529 nm , was 2061 cm^{-1} entsprach. Die Fluoreszenzänderung konnte somit auch problemlos visuell wahrgenommen und photographisch festgehalten werden.

Ein ähnliches Verhalten konnte mit Ester (**123**), Säure (**124**) oder Amid (**130**) als Substituenten R nachgewiesen werden. Interessant war nun die Frage, ob die beschriebene Wechselwirkung nur auf Carbonylverbindungen beschränkt wäre. Daher wurde mit Verbindung **132** eine Nitrilgruppe als Rest verwendet. Hierbei lag die Verschiebung bei Protonierung der Aminseitenkette nur bei 1395 cm^{-1} ($477\text{ nm} \rightarrow 511\text{ nm}$). Die deutlich geringere Verschiebung im Vergleich zu den Carbonyl-Substituenten zeigte, dass diese von der Polarisierbarkeit des elektrophilen Zentrums abhängt, die im Fall des Nitrils gering ist. Das besonders gut polarisierbare Amid zeigte dagegen eine Verschiebung von 2331 cm^{-1} .

Nicht nur der elektrophile Substituent, sondern auch die Seitenkette beeinflusst die Fluoreszenzantwort. Dies konnte überprüft werden, indem an jedem terminalen Phenylring zwei an Stelle einer (Diethylamino)methylen-Gruppe angefügt wurde (**138**). Mit 2202 cm^{-1} war die bathochrome Verschiebung bei Zugabe von Trifluoressigsäure signifikant größer als mit je einer Amin-Seitenkette (**132**: 1395 cm^{-1}).

Schließlich wurde mit Sulfon ein Substituent verwendet, bei dem mit Schwefel ein Heteroatom wechselwirken musste (**143**). Auf Grund der schlechteren Polarisierbarkeit verringerte sich auch die Verschiebung des Lumineszenzmaximums auf 1756 cm^{-1} ($479\text{ nm} \rightarrow 523\text{ nm}$) durch Protonierung. Zuletzt wurde erfolgreich getestet, dass die Wechselwirkung auch durch Methylierung der Stickstoffatome an Stelle der Protonierung aufgehoben werden konnte.

5.5 Distyrylbenzole: Ausblick

Nachdem in der vorliegenden Arbeit mit den entwickelten Distyrylbenzolen Säure im organischen Medium detektiert werden konnte, wäre die Detektion von Metallsalzen eine

weitere interessante Anwendung. Es wäre zu erwarten, dass Metallkationen als Lewis-Säuren ebenso wie Protonen an die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome binden und damit die Wechselwirkung dieser zu den elektrophilen Substituenten aufheben und somit eine Fluoreszenzänderung hervorrufen. Da eine derartige Sensorik in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt würde, müssten die DSBs ebenfalls wasserlöslich sein. Dies kann durch verzweigte Oligoethylenglycole erreicht werden (s. Abbildung 61), wie bereits im Arbeitskreis gezeigt wurde.^[41] Eine weitere Möglichkeit wäre die Sensorik von Aminen, die mit DSB bereits erprobt ist.^[39] Da Carbonylverbindungen durch Iminbildung mit primären Aminen reagieren, könnte untersucht werden, inwieweit die dargestellten Derivate bei Zugabe dieser eine Fluoreszenzverschiebung erfahren. Da die Carbonylsubstituenten bereits mit der Aminseitenkette wechselwirken, ist die Reaktivität verringert, was zu einer erhöhten Selektivität führen könnte.

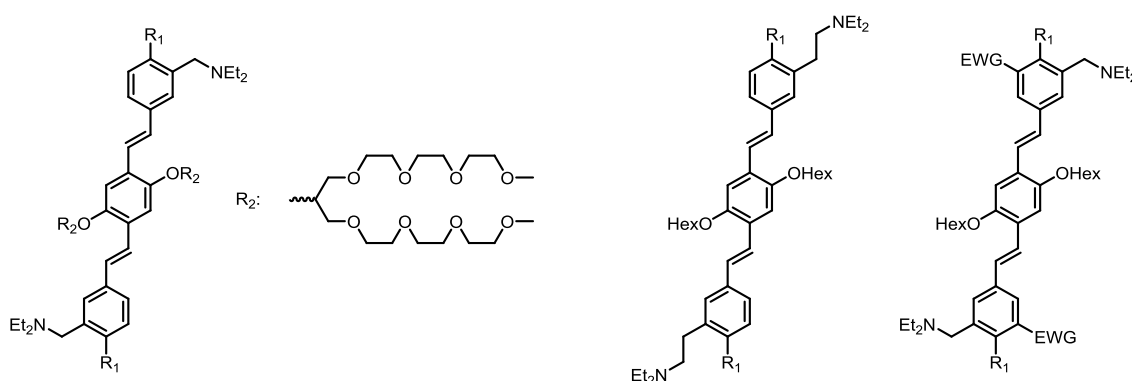


Abbildung 61: Links: DSB-Derivat mit intramolekularen Wechselwirkungen; mitte: DSB mit (Diethylamino)ethyl-Seitenketten; rechts: DSB mit elektronenziehenden Substituenten an den terminalen Phenylringen.

Um die Wechselwirkung der Aminseitenketten mit den elektrophilen Resten weiter zu verstärken, stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Eine höhere Elektrophilie der Substituenten (R_1 in Abbildung 61) birgt die Gefahr, dass sich das Material bei Isolation zersetzt, wie es im Fall des Aldehyds als Rest bereits beobachtet wurde. Die Nukleophilie der Seitenkette zu erhöhen, erscheint schwierig. Noch stärker nukleophile funktionelle Gruppen wie beispielsweise Alkoholate würden kaum zu reversiblen Systemen führen. Durch (Diethylamino)ethan-Seitenketten würde die Wechselwirkung über eine sechsgliedrige Struktur stattfinden, was energetisch vorteilhafter wäre als die bislang verwendeten Derivate, bei der für die Wechselwirkung eine fünfgliedrige Struktur notwendig ist (Abbildung 61, mitte). Eine weitere Möglichkeit wäre es, die Elektronendichte am elektrophilen Rest durch elektronenziehende Substituenten an den terminalen Phenylringen des DSB-Gerüsts zu verringern. Da keine Konjugation zu den Stickstoffatomen besteht, würde sich dies elektronisch auf die Seitenkette nicht auswirken, aber die Donierung von Elektronendichte durch diese erleichtern.

6 Experimenteller Teil/ Experimental section

6.1 General Remarks

Reagents and solvents

All reagents were obtained from commercial suppliers, the Chem-Store of the University of Heidelberg or kindly donated by Prof. G. Helmchen and were used without further purification if not otherwise stated. Absolute solvents were dried with an MBraun MB SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH (Kastellaun, Germany) or Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH (Seelze, Germany). All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in heat-gun dried glassware under a dry and oxygen free nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques.

Microwave reactor

For reactions carried out in a microwave, an Anton Paar Microwave Synthesis Reactor Monowave 300 was used.

Column chromatography

Column chromatography was performed using silica gel from Macherey, Nagel & Co. KG (Düren, Germany) (particle size: 0.040 - 0.063 mm). For TLC Polygram Sil G/UV 254 plates from Macherey, Nagel & Co. KG (Düren, Germany) were used and examined under UV-light irradiation (254 nm and 365 nm). Before column chromatography the crude product was mixed with Celite 545 and DCM to make a slurry. The solvent was removed by rotary evaporation to get a dry powder.

Gel permeation chromatography (GPC)

Gel permeation chromatography was performed using Bio-Beads S-X1™ polystyrene beads (200 – 400 mesh) from Bio-Rad (Munich, Germany).

¹H-NMR spectra and ¹³C-NMR spectra

All spectra were recorded at room temperature on a Bruker DRX 300 (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz), on a Bruker Avance III 300 (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz), on a Bruker Avance III 400 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz), on a Bruker Avance III 500 (¹H: 500 MHz, ¹³C: 125 MHz) or on a Bruker Avance III 600 (¹H: 600 MHz, ¹³C: 150 MHz). ¹³C-NMR spectra were measured proton decoupled if not stated otherwise. NMR spectra were integrated and

processed using the Software TopSpin 3.5pl5 (Bruker). For calibration the residual solvent peaks were referenced. Chemical shifts δ are reported in ppm and coupling constants J in Hz. The following abbreviations describe the observed multiplicities: s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet of doublet, dt = doublet of triplet, td = triplet of doublet, bs = broad singlet, m = multiplet.

IR spectra

All spectra were recorded neat at room temperature on a Jasco FT/IR-4100. Signals are reported in wavenumbers [cm^{-1}].

Mass spectrometry

The mass spectra were recorded by the University of Heidelberg Mass Spectrometry Facility under the direction of Dr. J. Gross using the following instruments: JEOL JMS-700 magnetic sector (EI, CI); Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR (ESI, MALDI, DART); Finnigan LCQ quadrupole ion trap (ESI); JEOL AccuTOF GCx time-of-flight (EI, CI); Bruker AutoFlex Speed time-of-flight (LDI, MALDI).

GC-MS

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

UPLC-MS

UPLC was performed on a Waters Acquity system. The mass spectra were recorded with a SQD2 mass detector (APCI).

Melting points

Melting points were determined in open glass capillaries with a Melting Point Apparatus MEL-TEMP (Electrothermal, Rochford, UK).

Elemental Analysis

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

UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy

Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-Vis V-660 or Jasco UV-Vis V-670. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500. For all spectroscopic measurements of solutions a concentration with an absorption of < 0.1 at the maximum absorbance was used.

Fluorescence lifetimes

Fluorescence lifetimes were determined using a Horiba Jobin Yvon FluoroCube equipped with a Horiba NanoLED Diode as pulsed light source (excitation wavelength: 376 nm, pulse duration: < 200 ns) for lifetimes < 1 μ s respectively a Horiba SpectraLED Diode as a light source (excitation wavelength: 300 nm) for lifetimes > 1 μ s and a Horiba Single Photon counting controller.

Quantum yield

Quantum yield were determined by an Ulbricht sphere (6 inch) using a PTI QuantaMaster 40 equipped with a Hamamatsu R928P Photomultiplier. For all measurements in toluene the solvent was purchased from Sigma Aldrich in the quality CHROMASOLV PLUS, purity ≥ 99.9 %.

Camera

The photos were taken by a Canon EOS 7D under UV-light irradiation ($\lambda = 365$ nm).

Spincoater

For the films the substance was dissolved in chlorobenzene (47.5 mg/mL) together with PMMA (2.5 mg/mL) by stirring over night. The solution was spin-coated with a Spin 150 from S.P.S. with a rotational speed of of 500 rpm for 30 s followed by 3000 rpm for 10 s.

CV

A Princeton Applied Research VersaSTAT 3 Potentiostat was used. Cyclic voltammetry was performed in DCM solutions of the respective molecule using Bu_4NPF_6 as an electrolyte, a glassy carbon (PEEK) working electrode, silver wire or Au reference electrode and Pt-coated Ti counter electrode. For the estimation of the FMO-energies, ferrocene was added as an internal standard or measured as external standard. For the HOMO of ferrocene, an energy of -4.8 eV was assumed, allowing to estimate the FMO-energies from the determined reduction potentials.^[73]

Thermogravimetry analysis (TGA)

For TGA measurements a Mettler Toledo TGA/DSC1 STARe System was used.

PESA

PESA measurements were performed by Dr. Stefan Höfle (LIT, KIT Karlsruhe).

DFT-Calculations

The DFT-calculations were performed by Spartan 10 Version 1.1.0 using B3LYP functional and 6-311+G** basis set.

Calculation of the portions of direct and delayed fluorescence

The time-dependent intensity of the total fluorescence $I_{\text{total}}(t)$ consists of the sum of the direct fluorescence $I_{\text{direct}}(t)$ and the delayed fluorescence $I_{\text{delayed}}(t)$:

$$I_{\text{total}}(t) = I_{\text{direct}}(t) + I_{\text{delayed}}(t)$$

By an iterative method off the least squares the following approximation functions is obtained:

$$I_{\text{direct}}(t) = B_{\text{direct}} e^{-t/\tau_{\text{direct}}}; \quad I_{\text{delayed}}(t) = B_{\text{delayed}} e^{-t/\tau_{\text{delayed}}}$$

with the half-life τ_x and the coefficients B_x ($x = \text{direct, delayed}$). Combination with the first equation gives:

$$I_{\text{total}}(t) = B_d e^{-t/\tau_{\text{direct}}} + B_v e^{-t/\tau_{\text{delayed}}}$$

By separate integration of both approximations the following equation is obtained:

$$\int_{t=0}^{\infty} B_x e^{-t/\tau_x} dt = -B_x \tau_x e^{-t/\tau_x} \Big|_0^{\infty}$$

The limit of the sequence for $t \rightarrow \infty$ is:

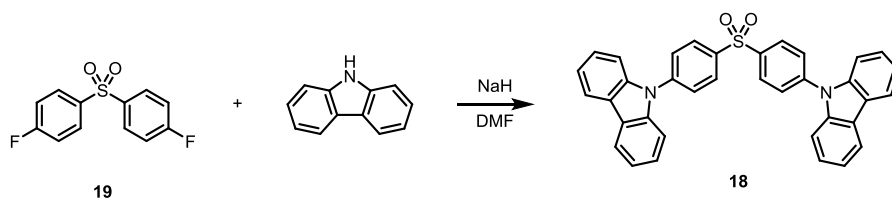
$$\lim_{t \rightarrow \infty} (-B_x \tau_x e^{-t/\tau_x}) + B_x \tau_x e^{-0/\tau_x} = B_x \tau_x$$

The portion of direct and delayed fluorescence is:

$$I_x = \frac{I_x}{I_d + I_v}; \quad I_{\text{direct}} = \frac{B_{\text{direct}} \tau_{\text{direct}}}{B_{\text{direct}} \tau_{\text{direct}} + B_{\text{delayed}} \tau_{\text{delayed}}}; \quad I_v = \frac{B_{\text{delayed}} \tau_{\text{delayed}}}{B_{\text{direct}} \tau_{\text{direct}} + B_{\text{delayed}} \tau_{\text{delayed}}}$$

6.2 Syntheses

Synthesis of bis(4-carbazolyphenyl)sulfon (**18**)



General procedure 1: Carbazole was recrystallized from toluene before use. Under a nitrogen atmosphere carbazole (2.20 eq.) was dissolved in dry DMF. Sodium hydride (2.50 eq.) was added and the suspension was stirred at room temperature for 5 min. After bis(4-fluorophenyl)sulfon (**19**) had been added the mixture was stirred for 18 h at 100 °C. Completion of the reaction was checked by UPLC-MS. The reaction mixture was quenched with 2.00 mL water and extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated.^[19]

18 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (145 mg, 865 μmol, 2.20 eq.), sodium hydride (23.6 mg, 983 μmol, 2.50 eq.) and bis(4-fluorophenyl)sulfon (**19**) (100 mg, 393 μmol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. For purification the crude product was refluxed in acetone for 10 min and after cooling to room temperature the insoluble residue was filtered off and dried *in vacuo* to yield **18** as a colourless solid (102 mg, 186 μmol, 47 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 8.28 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.44 (td, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 4H), 7.33 (td, *J* = 7.4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 143.0, 140.2, 139.6, 129.9, 127.4, 126.5, 124.2, 121.2, 120.7, 109.8.

IR (cm⁻¹): 1589, 1498, 1446, 1362, 1312, 1225, 1152, 1098, 746, 686, 622, 600, 570, 440, 422, 408.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₃₆H₂₄N₂O₂S]⁺, calc.: 548.1553, found: 548.1582.

Elementary analysis (%): calc.: C 78.81, H 4.41, N 5.11, O 5.83, S 5.84; found: C 78.41, H 4.61, N 4.89, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 254 °C.

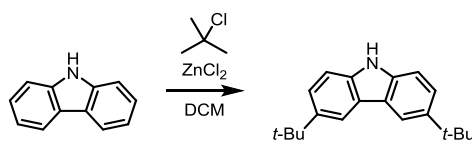
λ_{max,abs} = 292 + 339 nm (chloroform), 339 nm (toluene).

λ_{max,em} = 411 nm (chloroform), 391 nm (toluene).

t_{1/2,delayed} = 200 ± 20 μs (toluene); 90 ± 9.0 μs (chloroform), 185 ± 19 μs (PMMA-film).

QY = 59 ± 2 % (toluene); 62 ± 4 % (PMMA-film).

Synthesis of 3,6-Bis(*tert*-butyl)carbazole)

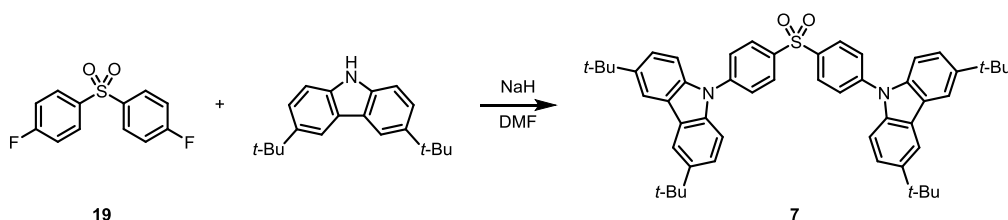


Carbazole was recrystallized from toluene before use. Carbazole (5.00 g, 29.9 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 250 mL DCM. Zinc(II) chloride (12.2 g, 89.7 mmol, 3.00 eq.) was added and to the suspension 2-chloro-2-methylpropane (5.54 g, 59.8 mmol, 2.00 eq.) was added dropwise within 10 min. After stirring the mixture at room temperature for 3 d it was filtered through a plug of Celite and the solvent was evaporated. The crude product was recrystallized from PE to obtain colourless crystals (3.94 g, 14.1 mmol, 47 %). Analytical data were in accordance with literature.^[74]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ , ppm): 8.08 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.85 (bs, 1H), 7.46 (dd, $J = 8.5$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 1.45 (s, 18H).

HR (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₀H₂₅N]⁺, calc.: 279.2, found: 279.2.

Synthesis of bis(4-(3,6-di-*tert*-butylcarbazol)phenyl)sulfon (**7**)



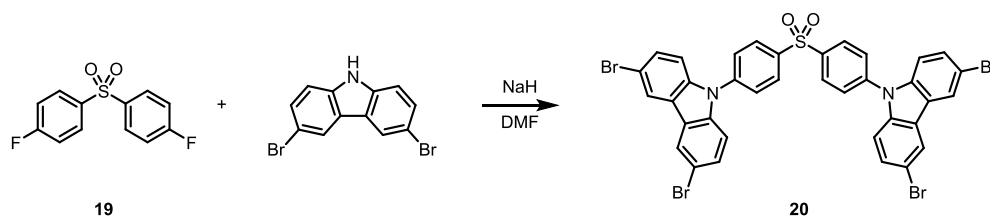
7 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-bis(*tert*-butylcarbazole) (121 mg, 433 μ mol, 2.20 eq.), sodium hydride (11.8 mg, 492 μ mol, 2.50 eq.) and bis(4-fluorophenyl)sulfon (**19**) (50.0 mg, 197 μ mol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. After filtration through a plug of Celite the crude product was purified by GPC (THF) to yield the product as a colourless solid (105 mg, 136 μ mol, 69 %). Analytical data were in accordance with literature.^[19]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 8.24 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 8.13 (d, $J = 1.2$ Hz, 4H), 7.81 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.49 - 7.42 (m, 8H), 1.46 (s, 36H).

HR-MS (DART pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₅₂H₅₇N₂O₂S]⁺, calc.: 773.4135, found: 773.4134.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 350$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 404$ nm (toluene); **QY** = 67 \pm 2 % (toluene).

Synthesis of bis(4-(3,6-di-bromocarbazol)phenyl)sulfon (**20**)



20 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-dibromocarbazole (140 mg, 433 μmol , 2.20 eq.), sodium hydride (11.8 mg, 492 μmol , 2.50 eq.) and bis(4-fluorophenyl)sulfon (**19**) (50.0 mg, 197 μmol , 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The reaction was quenched with water. The solid was filtered off and washed in water first and then in acetone for 10 min each. Filtration and drying *in vacuo* gave the product as a colourless solid (69.0 mg, 80.8 μmol , 41 %).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 8.60 (d, $J = 1.9$ Hz, 4H), 8.34 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.61 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 4H), 7.50 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

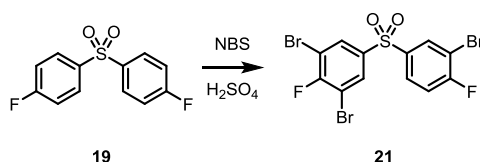
IR (cm^{-1}): 1589, 1496, 1467, 1430, 1360, 1316, 1286, 1227, 1153, 1102, 1057, 1021, 937, 800, 758, 702, 609, 565, 493, 420.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{36}\text{H}_{20}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$, calc.: 863.7933, found: 863.7962.

mp: 390 $^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 303 + 341$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 381$ nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} \approx 10$ $\mu\text{s} \pm 1.0$ (chloroform); **QY** ≈ 2 % (toluene).

Synthesis of 1,3-dibromo-5-((3-bromo-4-fluorophenyl)sulfonyl)-2-fluorobenzene (**21**)



Bis(4-fluorophenyl)sulfon (**19**) (1.00 g, 3.93 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 6.00 mL conc. H_2SO_4 . After stirring at room temperature for 10 min NBS (2.31 g, 13.0 mmol, 3.30 eq.) was added in small portions over 5 min. The reaction mixture was stirred at room temperature for further 15 h. After that, 30.0 mL ice water were added. The precipitate was filtered off and washed with 150 mL water first and then with 40.0 mL pentane. The crude product was recrystallized from toluene first and secondly from heptane to yield **21** as a colourless solid (972 mg, 1.98 mmol, 50 %).^[75]

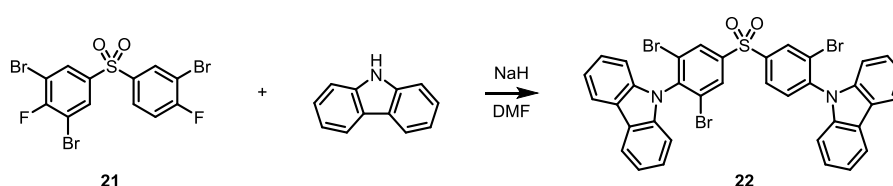
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.15 (dd, $J = 6.1$ Hz, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 7.89 (m, 1H), 7.29 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 8.2$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 162.6, 159.2, 139.1, 137.8, 133.8, 132.3, 129.4, 118.0, 111.6, 111.1.

IR (cm^{-1}): 1627, 1597, 1579, 1576, 1494, 1479, 1471, 1451, 1438, 1337, 1317, 1234, 1181, 1120, 1046, 1024, 1000, 997, 751, 745, 724, 716, 436, 423.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{12}\text{H}_5^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}]^+$, calc.: 489.7503, found: 489.7487.

Synthesis of 9-(2-bromo-4-((3,5-dibromo-4-(carbazol-9-yl)phenyl)sulfonyl)phenyl)-carbazole (22)



22 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (44.6 mg, 267 μmol , 2.20 eq.), sodium hydride (7.30 mg, 303 μmol , 2.50 eq.) and **21** (59.4 mg, 121 μmol , 1.00 eq.) in 1.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 1 : 1) to afford **22** as a colourless solid (37.1 mg, 47.2 μmol , 39 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.55 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.44 (d, 2H), 8.20 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.18 - 8.15 (m, 4H), 7.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.47 - 7.41 (m, 4H), 7.38 - 7.33 (m, 4H), 7.13 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

IR (cm^{-1}): 1578, 1491, 1472, 1445, 1328, 1308, 1225, 1153, 1103, 814, 743, 718, 692, 661, 625, 605, 589, 438, 420.

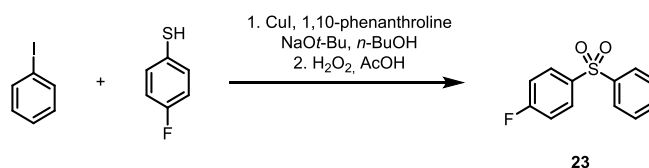
HR-MS (DART pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{36}\text{H}_{21}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}]^+$, calc.: 783.8848, found: 783.8840.

mp: 319 $^\circ\text{C}$ (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}} = 331$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 439$ nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} \approx 10$ $\mu\text{s} \pm 1.0$ (chloroform);

QY ≈ 2 % (toluene).

Synthesis of (1-fluoro-4-(phenylsulfonyl))benzene (23)

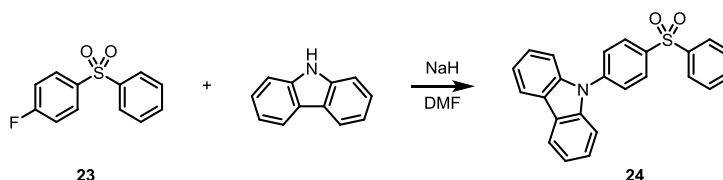


Iodobenzene (1.00 g, 4.90 mmol, 1.00 eq.) and 4-fluorothiophenol (1.38 g, 5.88 mmol, 1.20 eq.) were dissolved in 15.0 mL *n*-butanol under nitrogen atmosphere. After copper(I) iodide (93.4 mg, 490 μ mol, 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (106 mg, 588 μ mol, 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.04 g, 10.8 mmol, 2.20 eq.) had been added, the mixture was heated to 100 °C for 3 d. The suspension was quenched with 2.00 mL water and extraction with water and DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄, filtered through a plug of Celite and the solvent was evaporated. The colourless oil was diluted with 30.0 mL acetic acid and 10.0 mL aqueous hydrogen peroxide solution (30 wt%) and heated to 80 °C for 1 h. The mixture was extracted with DCM. After drying over MgSO₄ and evaporation of the solvent the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 1 : 1). Because the substance was not pure it was recrystallized from *n*-heptane to yield the pure product as a colourless solid (398 mg, 1.68 mmol, 34 %).^[76] Analytical data were in accordance with literature.^[77]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 7.41 - 7.35 (m, 2H), 7.29 - 7.21 (m, 5H), 7.03 (t, J = 8.7 Hz, 2H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₂H₉FO₂S]⁺, calc.: 236.0, found: 236.0.

Synthesis of (1-carbazolyl-4-(phenylsulfonyl))benzene (**24**)



24 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (171 mg, 1.02 mmol, 1.20 eq.), sodium hydride (28.6 mg, 1.19 mmol, 1.40 eq.) and **23** (200 mg, 847 μ mol, 1.00 eq.) in 3.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 1 : 1) to yield 143 mg of **24** as a colourless solid (373 μ mol, 44 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ , ppm): 8.18 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.64 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.59 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.44 - 7.40 (m, 4H), 7.32 (t, J = 7.3 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ , ppm): 142.6, 141.5, 140.1, 139.9, 133.6, 129.7, 129.6, 128.0, 127.2, 126.5, 124.1, 121.1, 120.7, 109.7.

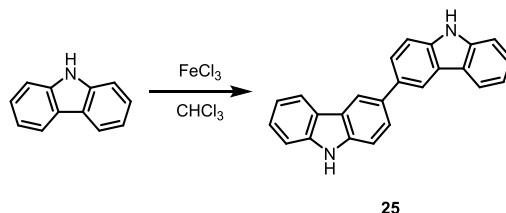
IR (cm⁻¹): 1589, 1498, 1447, 1364, 1308, 1283, 1229, 1147, 1121, 1100, 1069, 1016, 842, 771, 741, 686, 595, 564, 438, 422.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₂₄H₁₈NO₂S]⁺, calc.: 384.1053, found: 384.1053.

mp: 185 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 338 \text{ nm}$ (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 390 \text{ nm}$ (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 90 \pm 9.0 \mu\text{s}$ (chloroform);
 $\text{QY} = 56 \pm 2 \%$ (toluene).

Synthesis of 3,3'-bicarbazole (**25**)

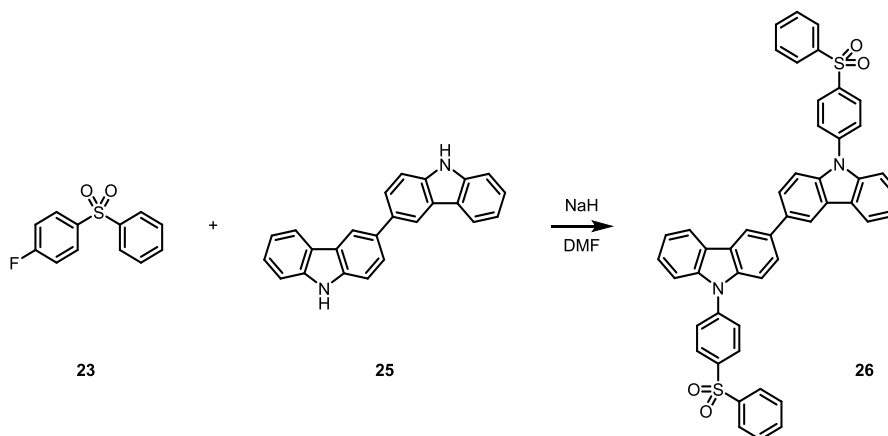


Carbazole (5.00 g, 29.9 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 100 mL chloroform and iron(III) chloride (19.4 g, 120 mmol, 4.00 eq.) was added. The suspension was stirred at room temperature for 4 h, quenched with methanol and filtered through a plug of Celite. The product was recrystallized from methanol to yield 1.04 g (3.14 mmol, 21 %) of **25** as a colourless solid. Analytical data were in accordance with literature.^[78]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ , ppm): 11.26 (s, 2H), 8.50 (d, $J = 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.24 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.80 (dd, $J = 8.4 \text{ Hz}$, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.58 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.50 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.40 (td, $J = 7.4 \text{ Hz}$, $J = 0.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.18 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$, calc.: 332.1, found: 332.1.

Synthesis of (9,9'-bis(4-sulfonylbenzene)phenyl)3,3'-bicarbazole (**26**)



26 was synthesized according to general procedure 1 from 3,3'-bicarbazole (**25**) (49.9 mg, 150 μmol , 1.00 eq.), sodium hydride (9.02 mg, 376 μmol , 2.50 eq.) and **23** (78.2 mg, 331 μmol , 2.20 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 1 : 1) to give 94.9 mg (123 μmol , 82 %) of **26** as a colourless solid.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ , ppm): 8.42 (s, 2H), 8.24 - 8.19 (m, 6H), 8.07 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H), 7.80 (s, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H), 7.75 (dd, $J = 8.5 \text{ Hz}$, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.67 - 7.63 (m, 2H),

7.62 - 7.57 (m, 4H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.50 - 7.47 (m, 2H), 7.46 - 7.42 (m, 2H), 7.37 - 7.33 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 142.6, 141.5, 140.6, 139.9, 139.3, 135.1, 133.7, 129.8, 129.7, 128.0, 127.1, 126.7, 126.2, 124.8, 124.2, 121.2, 120.8, 119.2, 110.1, 109.9.

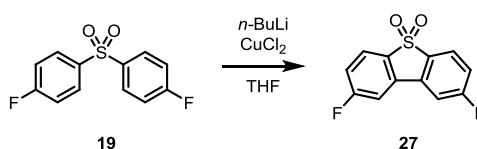
IR (cm^{-1}): 3057, 1590, 1498, 1447, 1362, 1320, 1308, 1225, 1151, 1103, 1070, 802, 745, 728, 714, 686, 678, 655, 628, 597, 574, 565, 422, 418, 409.

HR-MS (DART pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2]^+$, calc.: 764.1798, found: 764.1794.

mp: 282 °C (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}} = 346$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 414$ nm (toluene); $\text{QY} = 49 \pm 2$ % (toluene).

Synthesis of 2,8-difluorodibenzothiophene-*S,S*-dioxid (27)

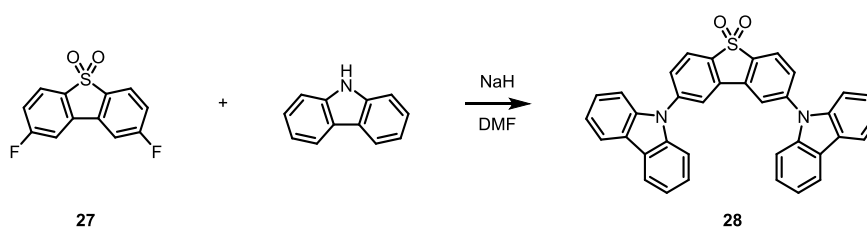


Under a nitrogen atmosphere bis(4-fluorophenyl)sulfon (**19**) (1.00 g, 3.93 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 150 mL dry THF and cooled to -78 °C. A 2.50 M solution on *n*-BuLi in hexane (7.87 mL, 19.7 mmol, 5.00 eq.) was added dropwise within 15 min. After stirring for 1 h at this temperature copper(II) chloride (1.59 g, 11.8 mmol, 3.00 eq.) was added and the mixture was stirred another 1 h at -78 °C. Then the reaction was allowed to warm to room temperature and quenched after 30 min with 30.0 mL water. The mixture was extracted with water/DCM and the combined organic layers were dried over MgSO₄. After filtration through a plug of Celite the solvent was evaporated and the crude product was recrystallized from *n*-heptane to yield the product as a colourless solid (356 mg, 1.41 mmol, 36 %). Analytical data were in accordance with literature.^[79]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.84 (m, 4H), 7.43 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 4H), 7.29 - 7.23 (m, 4H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{12}\text{H}_6\text{F}_2\text{O}_2\text{S}]^+$, calc.: 252.0, found: 252.0.

Synthesis of 2,8-dicarbazolyldibenzothiophene-*S,S*-dioxid (28)



28 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (82.9 mg, 496 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (14.3 mg, 595 μmol , 2.50 eq.) and **27** (50.0 mg, 198 μmol , 1.00 eq.) in 1.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 1 : 1) to give 31.0 mg (56.7 μmol , 29 %) of **28** as a colourless solid. Analytical data were in accordance with literature.^[80]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 8.15 - 8.13 (m, 6H), 8.02 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.85 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.47 - 7.42, (m, 8H), 7.33 (td, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 4H).

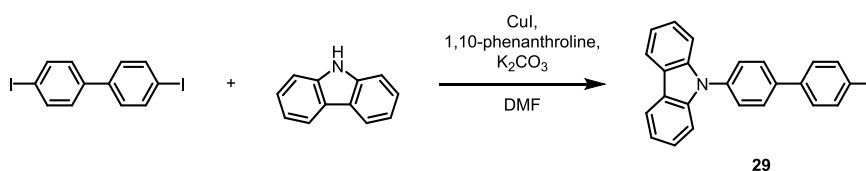
HR-MS (DART pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]^+$, calc.: 546.1397, found: 546.1395.

mp: 386 °C (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}} = 337$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 423$ nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 220 \pm 20$ μs (chloroform);

QY = 11 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 4-(carbazolyl)-4'-iodobiphenyl (**29**)

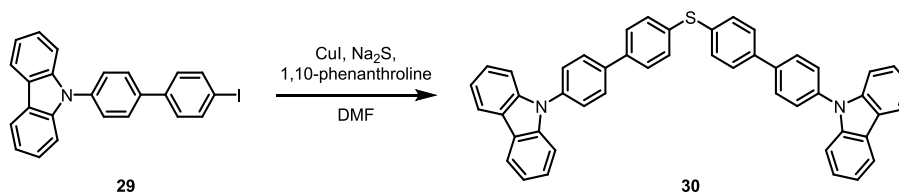


Carbazole (1.00 g, 5.98 mmol, 1.00 eq.) and 4,4'-diiodobiphenyl (2.67 g, 6.58 mmol, 1.20 eq.) were dissolved in 10.0 mL dry DMF under nitrogen atmosphere. Copper(I) iodide (114 mg, 598 μmol , 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (129 mg, 718 μmol , 0.12 eq.) and potassium carbonate (3.31 g, 23.9 mmol, 4.00 eq.) were added and the suspension was stirred at 120 °C for 2 d. The mixture was extracted with water/DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , DCM) following by recrystallization from toluene to give 4-(carbazolyl)-4'-iodobiphenyl (**29**) as a colourless solid (579 mg, 1.30 mmol, 22 %).^[81] Analytical data were in accordance with literature.^[82]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 8.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.46 - 7.41 (m, 6H), 7.31 (td, $J = 7.4$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 2H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{IN}]^+$, calc.: 445.0, found: 445.0.

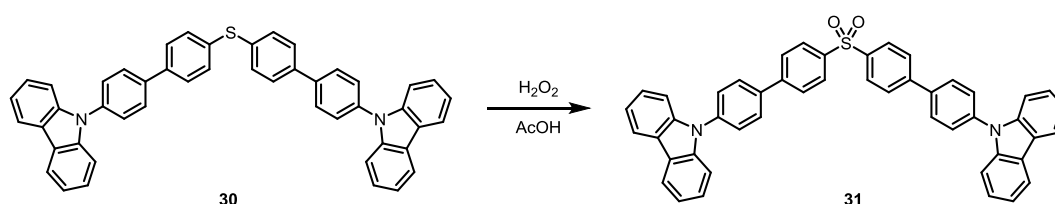
Synthesis of bis(4'-carbazolyl(1,1'-biphenyl))sulfide (**30**)



Under a nitrogen atmosphere 4-(carbazolyl)-4'-iodobiphenyl (**29**) (200 mg, 449 μ mol, 1.00 eq.) was dissolved in 4.00 mL DMF under nitrogen atmosphere. After adding copper(I) iodide (8.55 mg, 44.9 μ mol, 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (9.71 mg, 53.9 μ mol, 0.12 eq.) and sodium sulfide (31.6 mg, 404 μ mol, 0.90 eq.) the mixture was heated to 100 °C for 3 d. The suspension was extracted with water/DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄. After evaporation of the solvent the residue was filtered through a short column (SiO₂, PE : DMC 8 : 2) to yield **30** as a colourless solid (85.0 mg, 127 μ mol, 57 %). The product was used for the next step without further purification or analysis.

MS (APCI pos., m/z): [M]⁺ = [C₄₈H₃₂N₂S]⁺, calc.: 668.2, found: 668.2.

Synthesis of bis(4'-carbazolyl(1,1'-biphenyl))sulfone (**31**)



Bis(4'-carbazolyl(1,1'-biphenyl))sulfide (**30**) (35.5 mg, 53.0 μ mol, 1.00 eq.) was added to a solution of 15.0 mL acetic acid and 5.00 mL aqueous hydrogen peroxide solution (30 wt%). The mixture was heated to 80 °C for 2 h. The solid was filtered off and dried on air over night. The product was purified by column chromatography (SiO₂, DMC) to give **31** as a colourless solid (10.0 mg, 14.3 μ mol, 27 %). Analytical data were in accordance with literature.^[83]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 8.17 - 8.13 (m, 8H), 7.84 (t, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.49 - 7.43 (m, 8H), 7.31 (td, *J* = 7.2 Hz, *J* = 1.5 Hz, 4H).

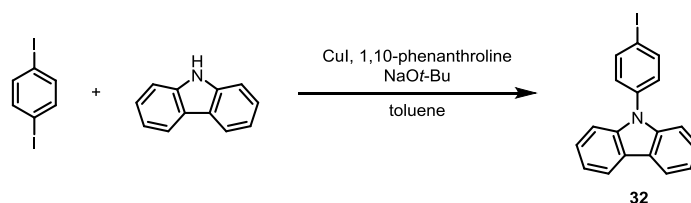
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₄₈H₃₂N₂O₂S]⁺, calc.: 700.2179, found: 700.2184.

mp: 261 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 341 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 403 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$: ratio too low to determine;

QY = 98 \pm 2 % (toluene).

Synthesis of 1-carbazolyl-4-iodobenzene (32)

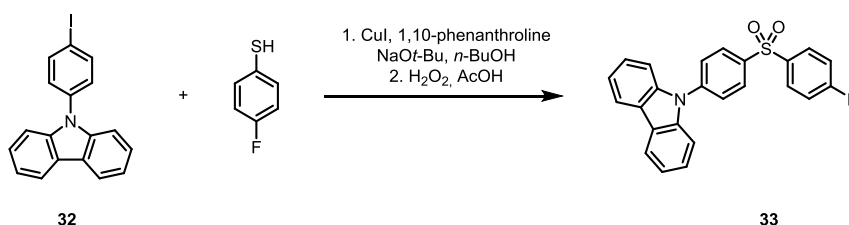


Under a nitrogen atmosphere carbazole (1.00 g, 5.98 mmol, 1.00 eq.) and 1,4-diiodobenzene (2.17 g, 6.58 mmol, 1.10 eq.) were dissolved in 10.0 mL dry toluene under nitrogen atmosphere. Copper(I) iodide (114 mg, 598 μmol , 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (129 mg, 718 μmol , 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (2.30 g, 23.9 mmol, 4.00 eq.) were added. The mixture was heated to reflux for 3 d. After that time it was extracted with water/DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. Purification by column chromatography (SiO_2 , gradient PE to PE : DCM 8 : 2) gave the product **32** as a colourless solid (762 mg, 2.07 mmol, 43 %). Analytical data were in accordance with literature.^[84]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 8.14 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.93 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.43 - 7.38 (m, 4H), 7.35 - 7.28 (m, 4H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{IN}]^+$, calc.: 369.0, found: 369.0.

Synthesis of (1-carbazolyl-4-((4-fluorophenyl)sulfonyl))benzene (33)



1-Carbazolyl-4-iodobenzene (**32**) (200 mg, 542 μmol , 1.00 eq.) and 4-fluorothiophenol (83.3 mg, 650 μmol , 1.20 eq.) were dissolved in 3 mL *n*-butanol under nitrogen atmosphere. Copper(I) iodide (10.3 mg, 54.2 μmol , 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (11.7 mg, 65.0 μmol , 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (104 mg, 1.08 mmol, 2.00 eq.) were added and the suspension was stirred at 100 °C for 18 h. The mixture was extracted with water/DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 . After evaporation of the solvent the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 8 : 2) to yield (4-carbazolyl)phenyl-(4-fluoro)phenylsulfide as a colourless solid (144 mg, 390 μmol , 72 %). This was suspended in a solution of 1.0 mL acetic acid and 5.00 mL aqueous hydrogen peroxide solution (30 wt%) and heated to 80 °C for 1 h. The solution was extracted with DCM, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product

was purified by column chromatography (SiO₂, DCM) to give **33** as a colourless solid (65.2 mg, 163 μmol, 30 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, δ, ppm): 8.17 - 8.13 (m, 4H), 8.08 - 8.04 (m, 2H), 7.80 - 7.78 (m, 2H), 7.47 - 7.41 (m, 4H), 7.34 - 7.25 (m, 4H).

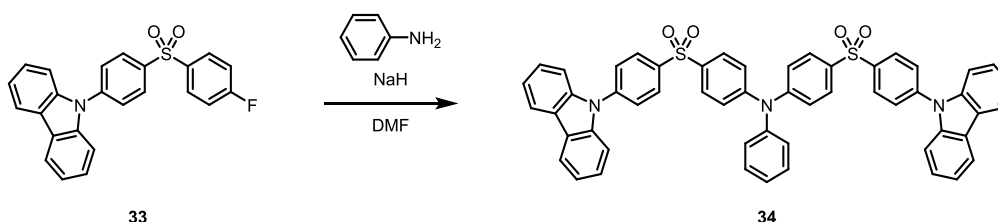
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz, δ, ppm): 167.4, 164.9, 143.0, 140.5, 138.1, 131.1, 130.1, 127.6, 126.7, 124.4, 121.3, 120.9, 117.3, 110.1.

IR (cm⁻¹): 1585, 1491, 1449, 1364, 1329, 1227, 1153, 1098, 845, 741, 683, 658, 584, 549.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₄H₁₆FNO₂S]⁺, calc.: 401.0880, found: 401.0891.

Elementary analysis (%): calc.: C 71.80, H 4.02, N 3.49, O 7.97, F 4.73, S 7.99; found: C 71.87, H 4.32, N 3.48, F and S could not be measured due to unavailability of the instrument.

Synthesis of bis(((4-carbazolylphenyl)-4-sulfonyl)phenyl)aniline (**34**)



Under a nitrogen atmosphere **33** (100 mg, 249 μmol, 2.22 eq.) and aniline (10.4 mg, 112 μmol, 1.00 eq.) were dissolved in 1 mL DMF. Sodium hydride (7.18 mg, 299 μmol, 2.66 eq.) was added at room temperature and afterwards the mixture was heated to 100 °C for 18 h. The suspension was quenched with 1 mL water and extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. Purification by column chromatography (SiO₂, PE : DCM gradient 1 : 1 to 0 : 1) yielded the product **34** as a colourless solid (72.0 mg, 84.1 μmol, 34 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 8.18 - 8.13 (m, 8H), 7.90 - 7.88 (m, 3H), 7.78 - 7.71 (m, 4H), 7.47 - 7.31 (m, 16H), 7.20 - 7.15 (m, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 151.2, 145.3, 142.6, 140.2, 135.0, 130.5, 129.7, 129.6, 127.3, 127.2, 126.5, 124.2, 123.0, 121.1, 120.7, 116.9, 114.9, 109.7.

IR (cm⁻¹): 1588, 1492, 1447, 1362, 1333, 1308, 1225, 1148, 1100, 1073, 742, 721, 705, 681, 598, 567, 523, 421.

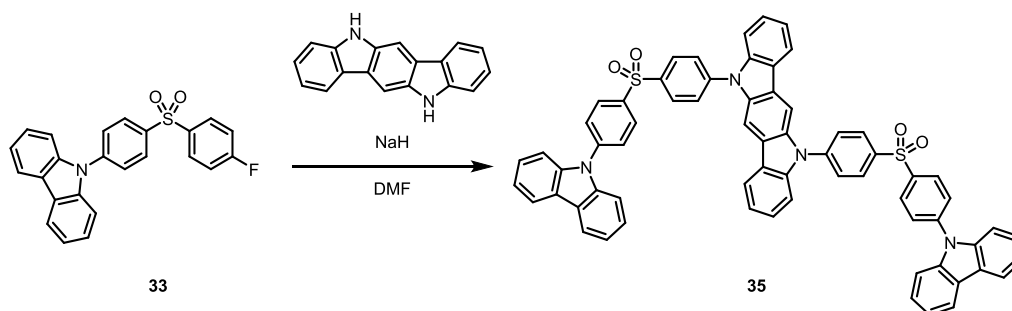
HR-MS (MALDI neg., m/z): [M-H]⁻ = [C₅₄H₃₆N₃O₄S₂]⁻, calc.: 854.2153, found: 854.272.

mp: 178 °C.

λ_{max,abs} = 338 nm (toluene); **λ_{max,em}** = 397 nm (toluene); **t_{1/2,delayed}** : 35 ± 3.5 μs (chloroform);

QY = 32 ± 2 % (toluene).

Synthesis of bis(((4-carbazolylphenyl)-4-sulfonyl)phenyl)-indolo[3,2-*b*]-carbazol (35)



35 was synthesized according to general procedure 1 from indolo[3,2-*b*]carbazole (9.19 mg, 35.9 μmol , 1.00 eq.), sodium hydride (1.91 mg, 79.7 μmol , 2.22 eq.) and **33** (32.0 mg, 79.7 μmol , 2.22 eq.) in 1.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : DCM 1 : 1 to DCM) to give 14.6 mg (14.3 μmol , 40 %) of **35** as a colourless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ , ppm): 8.36 - 8.32 (m, 8H), 8.16 - 8.13 (m, 8H), 7.96 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 6H), 7.44 (t, $J = 7.9$ Hz, 6H), 7.36 - 7.32 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

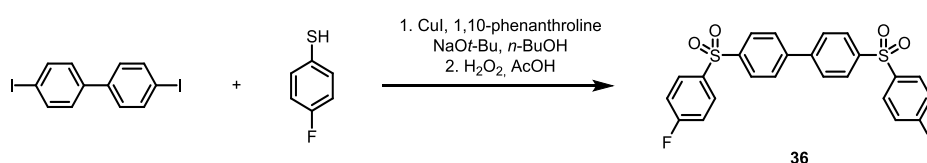
IR (cm^{-1}): 1589, 1497, 1443, 1363, 1312, 1227, 1153, 1099, 835, 770, 745, 719, 680, 651, 603, 574, 416.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{66}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 1018.2642, found: 1018.2647.

mp: 366 $^\circ\text{C}$ (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}} = 338$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 407 + 430$ nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} : 120 \pm 12$ μs (chloroform); **QY** = 56 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 4,4'-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)1,1'-biphenyl (36)



4,4'-Diiodobiphenyl (1.00 g, 2.46 mmol, 1.00 eq.) and 4-fluorothiophenol (694 mg, 5.42 mmol, 2.20 eq.) were dissolved in 15.0 mL *n*-butanol under nitrogen atmosphere. After copper(I) iodide (46.9 mg, 246 μmol , 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (53.3 mg, 296 μmol , 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.04 g, 10.8 mmol, 4.40 eq.) had been added, the mixture was heated to 100 $^\circ\text{C}$ for 3 d. Then water was added and the precipitate was washed with water till being neutral. The crude product was suspended in a solution of 50.0 mL acetic acid and 20.0 mL aqueous hydrogen peroxide solution (30 wt%). After stirring the mixture at

80 °C for 1 h the precipitate was filtered off, washed with water and dried *in vacuo* to yield 4,4'-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)1,1'-biphenyl (**36**) as a colourless solid (1.03 g, 2.19 mmol, 89 %). Analytical data were in accordance with literature (only ^{13}C -NMR spectrum provided by literature).^[85]

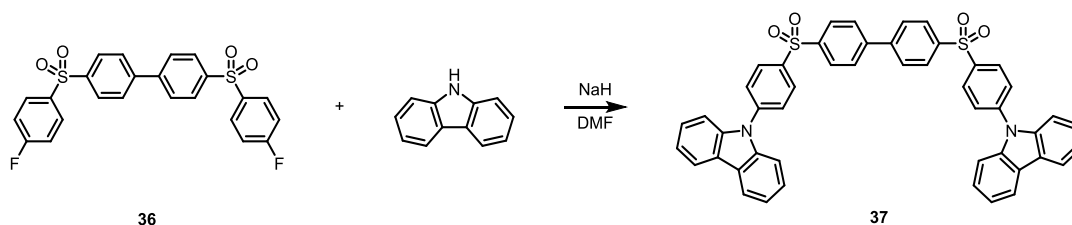
^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ , ppm): 8.02 - 7.97 (m, 8H), 7.68 - 7.66 (m, 4H), 7.22 - 7.18 (m, 4H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ , ppm): 167.0, 164.5, 144.3, 141.7, 137.7, 130.7, 128.5, 116.8.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₄H₁₆F₂O₄S₂]⁺, calc.: 470.0543, found: 470.0467.

Elementary analysis (%): calc.: C 61.27, H 3.43, F 8.08, S 13.63; found: C 60.81, H 3.70, F and S could not be measured due to unavailability of the instrument.

Synthesis of 4,4'-bis((4-carbazolyphenyl)sulfonyl)1,1'-biphenyl (**37**)



37 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (88.9 mg, 531 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (15.3 mg, 637 μmol , 3.00 eq.) and **36** (100 mg, 213 μmol , 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF by stirring the mixture at 90 °C for 2 d. The crude product was refluxed in THF first and then in acetone for 15 min each to yield **37** after drying *in vacuo* as a pale yellow solid (34.0 mg, 44.5 μmol , 21 %).

^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ , ppm): 8.21 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.16 - 8.12 (m, 8H), 7.78 (dd, J = 8.6 Hz, J = 1.8 Hz, 8H), 7.45 - 7.38 (m, 8H), 7.34 - 7.30 (m, 4H).

^{13}C -NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ , ppm): 144.4, 142.9, 141.7, 140.1, 139.6, 129.8, 128.8, 128.6, 127.3, 126.5, 124.2, 121.1, 120.7, 109.7.

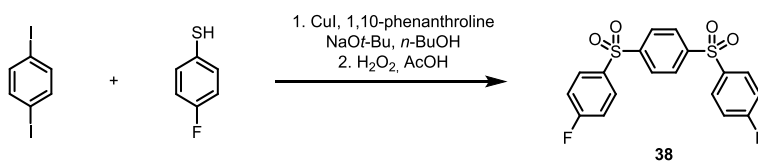
IR (cm⁻¹): 1590, 1498, 1445, 1362, 1311, 1224, 1154, 1100, 1072, 741, 710, 676, 620, 593, 529, 439, 416.

HR-MS (MALDI neg., m/z): [M]⁻ = [C₄₈H₃₂N₂O₄S₂]⁻, calc.: 764.1809, found: 764.1803.

mp: 358 °C (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 339 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 402 nm (toluene); **QY** = 63 \pm 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)benzene (**38**)

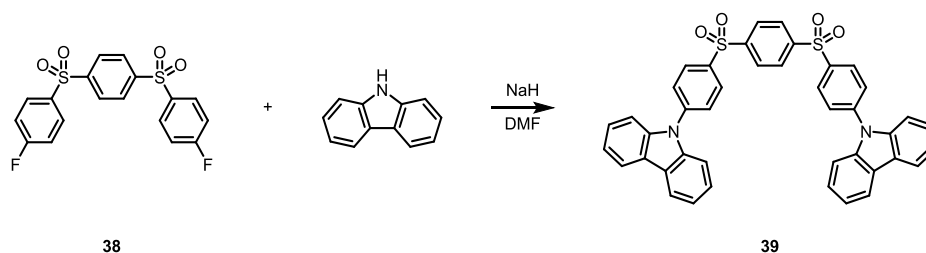


4,4'-Diiodobenzene (1.00 g, 3.03 mmol, 1.00 eq.) and 4-fluorothiophenol (855 mg, 6.67 mmol, 2.20 eq.) were dissolved in 15.0 mL *n*-butanol. After copper(I) iodide (57.7 mg, 303 μ mol, 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (65.6 mg, 364 μ mol, 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.28 g, 13.4 mmol, 4.40 eq.) had been added, the mixture was heated to 100 °C for 18 h. Then water was added and the precipitate was washed with water till being neutral. The crude product was suspended in a solution of 50.0 mL acetic acid and 20.0 mL aqueous hydrogen peroxide solution (30 wt%). After stirring the mixture at 80 °C for 1 h the precipitate was filtered off, washed with water and dried *in vacuo* to yield 4,4'-bis((4-fluorophenyl)sulfonyl)benzene (**38**) as a colourless solid (833 mg, 2.11 mmol, 70 %). Analytical data were in accordance with literature.^[86]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ , ppm): 8.04 (s, 4H), 7.97 - 7.94 (m, 4H), 7.21 (t, *J* = 8.5 Hz, 4H).

MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₁₈H₁₂F₂O₄S₂]⁺, calc.: 394.0, found: 394.0.

Synthesis of 1,4-bis((4-carbazolylphenyl)sulfonyl)benzene (**39**)



39 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (106 mg, 634 μ mol, 2.50 eq.), sodium hydride (18.3 mg, 761 μ mol, 3.00 eq.) and **38** (100 mg, 254 μ mol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was refluxed in acetone for 15 min and dried *in vacuo* to yield **39** as a colourless solid (42.0 mg, 61.0 μ mol, 30 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ , ppm): 8.23 (s, 4H), 8.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.46 - 7.39 (m, 8H), 7.33 (td, *J* = 7.3 Hz, *J* = 1.4 Hz, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ , ppm): 146.4, 143.6, 140.0, 138.2, 130.1, 129.1, 127.5, 126.6, 124.3, 121.3, 120.8, 109.7.

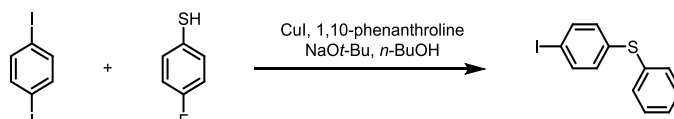
IR (cm⁻¹): 1587, 1497, 1447, 1363, 1314, 1284, 1225, 1152, 1097, 1068, 1010, 739, 715, 681, 617, 583, 532, 445, 405.

HR-MS (EI pos., m/z): $[M]^+ = [C_{42}H_{28}N_2O_4S_2]^+$, calc.: 688.1485, found: 688.1473.

mp: 354 °C (decomposition).

$\lambda_{\max, \text{abs}}$ = 288 + 339 nm (chloroform), 339 nm (toluene); $\lambda_{\max, \text{em}}$ = 466 nm (chloroform), 427 nm (toluene); $t_{1/2, \text{delayed}}$: $30 \pm 3.0 \mu\text{s}$ (chloroform), $130 \pm 13 \mu\text{s}$ (toluene), $180 \pm 18 \mu\text{s}$ (PMMA-film); **QY** = $69 \pm 2 \%$ (toluene), $72 \pm 2 \%$ (PMMA-film).

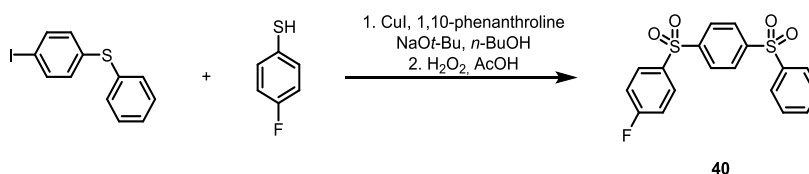
Synthesis of (4-iodophenyl)(phenyl)sulfide



4,4'-Diiodobenzene (5.00 g, 15.2 mmol, 1.00 eq.) and 4-fluorothiophenol (1.67 g, 15.2 mmol, 1.00 eq.) were dissolved in 25.0 mL *n*-bunanol under nitrogen atmosphere. After copper(I) iodide (289 mg, 1.52 mmol, 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (328 mg, 1.82 mmol, 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (2.04 g, 21.2 mmol, 1.40 eq.) had been added, the mixture was heated to 100 °C for 18 h. Then water was added and the mixture was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated. The crude product was filtered through a short column (SiO_2 , PE) to yield the product as a pale yellow oil (1.85 g, 5.93 mmol, 39 %).^[76] The product was used for the next step without further purification or analysis.

MS (EI pos., m/z): $[M]^+ = [C_{12}H_9IS]^+$, calc.: 311.9, found: 311.9.

Synthesis of 1-fluoro-4-((4-(phenylsulfonyl)phenyl)sulfonyl)benzene (40)



(4-iodophenyl)(phenyl)sulfide (1.00 g, 3.20 mmol, 1.00 eq.) and 4-fluorothiophenol (616 mg, 397 mmol, 1.50 eq.) were dissolved in 20.0 mL *n*-bunanol under nitrogen atmosphere. After copper(I) iodide (61.0 mg, 320 μmol , 0.10 eq.), 1,10-phenanthroline (69.3 mg, 384 μmol , 0.12 eq.) and sodium *tert*-butoxide (677 mg, 7.04 mmol, 2.20 eq.) had been added, the mixture was heated to 100 °C for 18 h. Then water was added and the mixture was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 . And the solvent was evaporated under reduced pressure to obtain an off-white solid. The crude product was suspended in a solution of 40.0 mL acetic acid and 15.0 mL aqueous hydrogen peroxide solution (30 wt%). After stirring the mixture at 80 °C for 1 h the precipitate was filtered off,

washed with water and dried *in vacuo*. The crude product was recrystallized from PE : toluene 1: 1 to yield 1-fluoro-4-((4-(phenylsulfonyl)phenyl)sulfonyl)benzene (**40**) as a colourless solid (403 mg, 1.07 mmol, 34 %; 13 % based on all 3 steps).^[76]

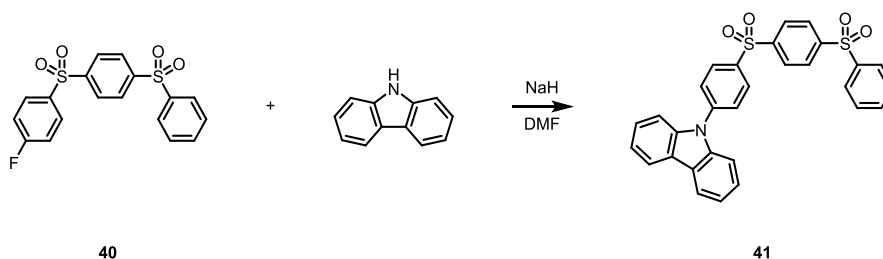
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 8.07 - 8.03 (m, 4H), 7.96 - 7.93 (m, 4H), 7.62 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.54 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.21 (t, *J* = 8.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ, ppm): 166.9, 165.2, 146.4, 146.1, 140.3, 136.4, 134.1, 131.0, 129.8, 128.7, 128.2, 117.1.

IR (cm⁻¹): 1590, 1494, 1447, 1393, 1286, 1230, 1157, 1107, 1069, 1011, 838, 759, 712, 663, 611, 567, 541, 505, 478.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₈H₁₃FO₄S₂]⁺, calc.: 376.0234, found: 376.0243.

Synthesis of 1-carbazolyl-4-((4-(phenylsulfonyl)phenyl)sulfonyl)benzene (**41**)



41 was synthesized according to general procedure 1 from carbazole (111 mg, 664 μmol, 2.50 eq.), sodium hydride (12.8 mg, 531 μmol, 2.00 eq.) and **40** (100 mg, 266 μmol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, DCM) to yield **41** as a colourless solid (117 mg, 223 μmol, 84 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 8.16 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H), 8.13 - 8.12 (m, 4H), 7.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.64 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.56 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.45 - 7.40 (m, 4H), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ, ppm): 146.5, 146.0, 143.4, 140.3, 140.0, 138.2, 134.2, 130.1, 129.8, 128.9 (2 peaks), 128.2, 127.4, 126.5, 124.2, 121.3, 120.7, 109.7.

IR (cm⁻¹): 1738, 1590, 1499, 1450, 1365, 1314, 1227, 1158, 1105, 1071, 1013, 838, 872, 709, 679, 629, 578, 416.

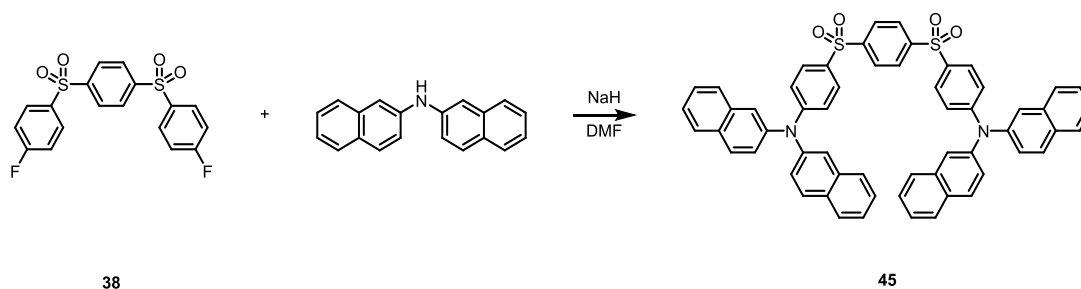
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₃₀H₂₂NO₄S₂]⁺, calc.: 524.0985, found: 524.1014.

Elementary analysis (%): calc.: C 68.82, H 4.04, N 2.68, O 12.22, S 12.25; found: C 68.95, H 4.29, N 2.60, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 221 °C.

λ_{max,abs} = 387 + 339 nm (chloroform), 341 nm (toluene); **λ_{max,em}** = 461 nm (chloroform), 422 nm (toluene); **t_{1/2,delayed}** = 50 ± 5.0 μs (chloroform), 140 ± 14 μs (toluene), 205 ± 21 μs (PMMA-film); **QY** = 70 ± 2 % (toluol), 71 ± 2 % (PMMA-film).

Synthesis of 1,4-bis((4-(2,2'-dinaphthyl)phenylamino)sulfonyl)benzene (45)



45 was synthesized according to general procedure 1 from 2,2'-dinaphthylamine (170 mg, 634 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μmol , 2.50 eq.) and **38** (100 mg, 254 μmol , 1.00 eq.) in 2.50 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , DCM) to yield **45** as a colourless solid (172 mg, 193 μmol , 76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.06 (s, 4H), 7.83 - 7.82 (m, 8H), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.67 - 7.65 (m, 4H), 7.60 (d, $J = 1.9$ Hz, 4H), 7.46 - 7.45 (m, 8H), 7.31 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 4H), 7.11 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 153.0, 146.9, 143.7, 134.6, 131.6, 130.8, 130.2, 129.9, 128.6, 128.1, 127.7, 127.1, 126.2, 125.5, 124.1, 120.4.

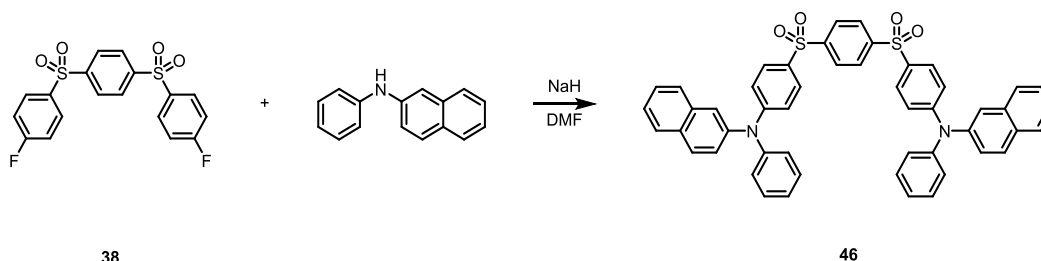
IR (cm^{-1}): 1737, 1577, 1490, 1364, 1290, 1227, 1147, 1101, 813, 745, 614, 529, 473.

mp: 193 $^\circ\text{C}$.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 893.2502, found: 893.2504.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 369$ nm (chloroform), 363 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 529$ nm (chloroform), 466 nm (toluene); **QY** = 35 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(*N*-phenyl-2-naphthylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (46)



46 was synthesized according to general procedure 1 from *N*-phenyl-2-naphthylamine (139 mg, 634 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μmol , 2.50 eq.) and **38** (100 mg, 254 μmol , 1.00 eq.) in 4.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , DCM : MeOH 98 : 2) to yield **46** as a colourless solid (111 mg, 139 μmol , 55 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz, δ): 8.02 (s, 4H), 7.83 – 7.81 (m, 4H), 7.69 – 7.66 (m, 6H), 7.56 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.45 – 7.44 (m, 4H), 7.36 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.27 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.22 – 7.18 (m, 6H), 7.03 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz, δ): 153.1, 147.0, 146.2, 143.8, 134.6, 131.6, 130.6, 130.2, 130.0, 129.8, 128.5, 128.0, 127.6, 127.0, 126.9, 126.1, 125.9, 125.5, 124.0, 119.9.

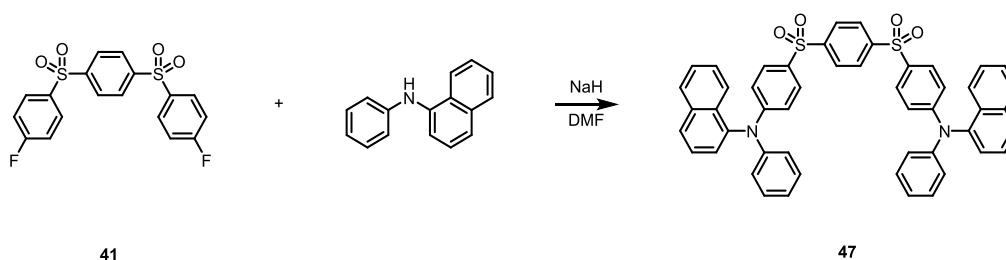
IR (cm^{-1}): 1737, 1577, 1491, 1465, 1364, 1320, 1230, 1153, 1102, 1070, 813, 732, 696, 608, 584, 569, 476, 417.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 792.2111, found: 792.2146.

mp: 214 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 364$ nm (chloroform), 359 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 523$ nm (chloroform), 462 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 16 \pm 1.6$ μs (chloroform); **QY** = 51 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(*N*-phenyl-1-naphthylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (**47**)



47 was synthesized according to general procedure 1 from *N*-phenyl-1-naphthylamine (184 mg, 837 μmol , 2.20 eq.), sodium hydride (27.4 mg, 1.14 mmol, 3.00 eq.) and **41** (150 mg, 380 μmol , 1.00 eq.) in 4.00 mL DMF. The crude product was purified by recrystallization from a mixture of PE and DCM (1 : 3) to yield **47** as a colourless solid (211 mg, 266 μmol , 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 8.11 (s, 4H), 8.03 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 9.1$ Hz, 4H), 7.61 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.56 - 7.44 (m, 6H), 7.39 - 7.36 (m, 4H), 7.33 – 7.31 (m, 4H), 7.19 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6 , 100 MHz, δ , ppm): 154.2, 148.0, 146.7, 142.4, 136.4, 131.8, 130.7, 130.55, 130.54, 129.7, 129.2, 129.0, 128.7, 128.0, 127.52, 127.51, 126.2, 126.1, 124.2, 118.0.

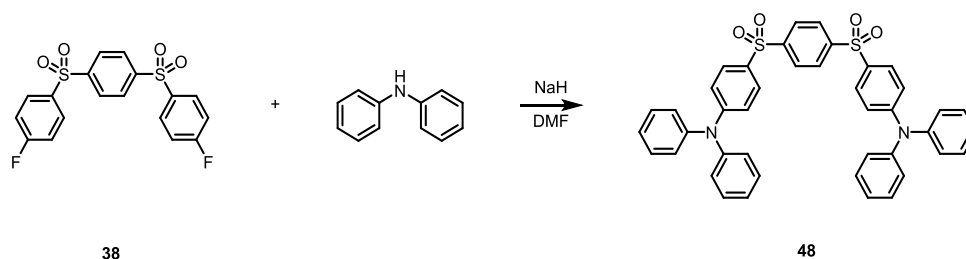
IR (cm^{-1}): 1737, 1577, 1489, 1374, 1310, 1217, 1147, 1102, 774, 727, 648, 608, 526, 426.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 792.2111, found: 792.2113.

mp: 168 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 351$ nm (chloroform), 346 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 513$ nm (chloroform), 461 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 14 \pm 1.4$ μs (chloroform); **QY** = 51 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(diphenylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (48)



48 was synthesized according to general procedure 1 from diphenylamine (172 mg, 1.01 mmol, 4.00 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μ mol, 2.50 eq.) and **38** (100 mg, 254 μ mol, 1.00 eq.) in 4.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , DCM) to yield **48** as a colourless solid (74.0 mg, 106 μ mol, 42 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.00 (s, 4H), 7.66 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.33 (t, $J = 7.9$ Hz, 8H), 7.18 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 7.9$ Hz, 8H), 6.96 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 152.9, 146.7, 145.9, 130.0, 129.9, 129.6, 128.3, 126.5, 125.6, 119.3.

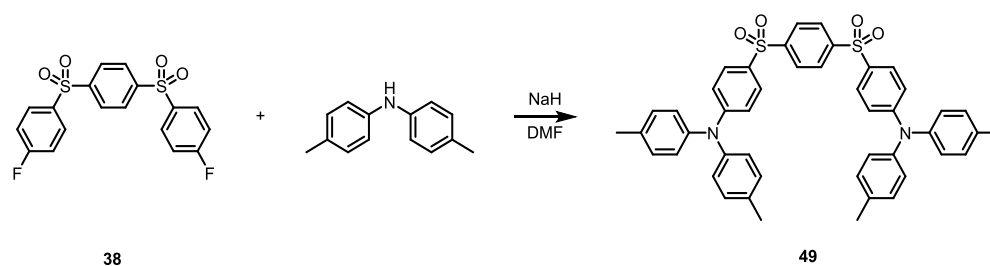
IR (cm^{-1}): 1737, 1577, 1473, 1456, 1364, 1217, 1154, 1102, 745, 696, 624, 585, 519, 419.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 692.1798, found: 692.1818.

mp: 216 $^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 290 + 358 nm (chloroform), 354 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 511 nm (chloroform), 452 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 15 ± 1.5 μs (chloroform); **QY** = 64 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(di-*p*-tosylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (49)



49 was synthesized according to general procedure 1 from di-*p*-tosylamine (200 mg, 1.01 mmol, 4.00 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μ mol, 2.50 eq.) and **38** (100 mg, 254 μ mol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , DCM) to yield **49** as a colourless solid (75.0 mg, 98.9 μ mol, 39 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 7.98 (s, 4H), 7.62 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.13 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 7.03 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 6.89 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 2.34 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 153.2, 146.9, 143.3, 135.6, 130.6, 129.5, 129.0, 128.2, 126.6, 118.2, 21.1.

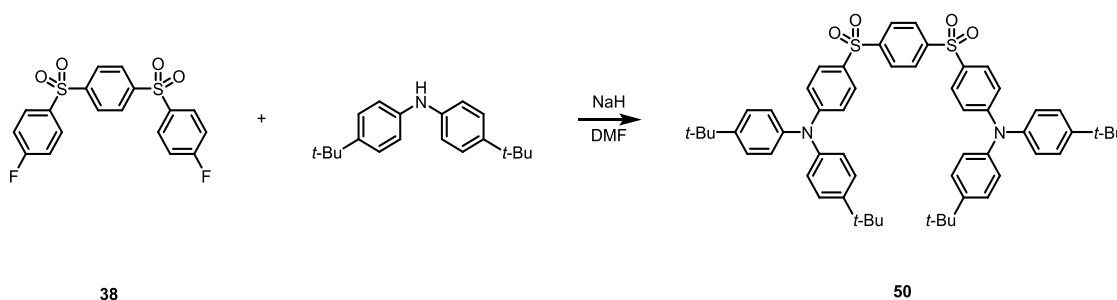
IR (cm⁻¹): 1738, 1579, 1490, 1313, 1147, 1102, 1072, 1015, 814, 735, 620, 600, 526, 495, 406.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₄₆H₄₀N₂O₄S₂]⁺, calc.: 748.2424, found: 748.2449.

mp: 194 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 290 + 362 nm (chloroform), 356 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 532 nm (chloroform), 465 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 40 ± 4.0 μs (chloroform); **QY** = 63 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(bis-(4-*tert*-butyl)phenylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (**50**)



50 was synthesized according to general procedure 1 from bis(4-*tert*-butyl)phenylamine (285 mg, 1.01 mmol, 4.00 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μmol, 2.50 eq.) and **38** (100 mg, 254 μmol, 1.00 eq.) in 4.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, DCM : MeOH 99 : 1) to yield **50** as a colourless solid (102 mg, 112 μmol, 44 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 7.98 (s, 4H), 7.62 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 7.06 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 6.91 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 1.31 (s, 36H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ, ppm): 153.2, 148.7, 146.8, 143.0, 129.5, 128.8, 128.1, 126.8, 126.2, 118.3, 34.7, 31.5.

IR (cm⁻¹): 1738, 1582, 1495, 1363, 1317, 1158, 1104, 1019, 825, 747, 702, 620, 585, 551, 516, 419.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₅₈H₆₄N₂O₄S₂]⁺, calc.: 916.4302, found: 916.4343.

mp: 330 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 290 + 364 nm (chloroform), 359 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 533 nm (chloroform), 466 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 50 ± 5.0 μs (chloroform); **QY** = 73 ± 2 % (toluene).

IR (cm⁻¹): 1738, 1578, 1488, 1311, 1229, 1147, 1102, 1073, 823, 749, 694, 662, 607, 581, 526, 420.

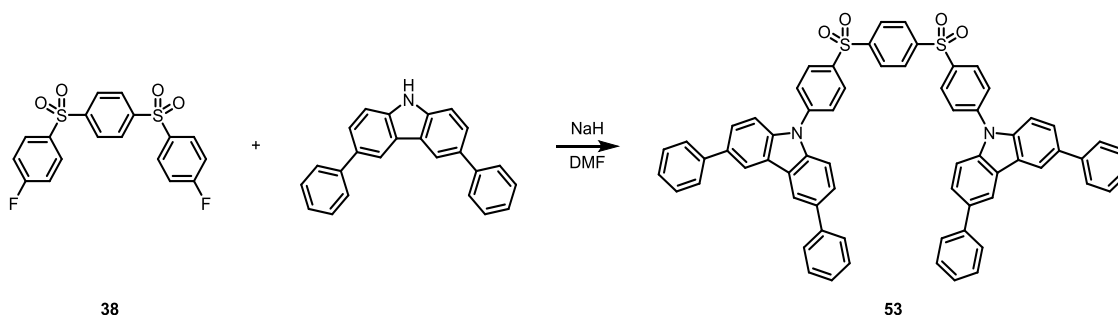
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₆₆H₅₁N₄O₄S₂]⁺, calc.: 1027.3346, found: 1027.3379.

Elementary analysis (%): calc.: C 77.17, H 4.91, N 5.45, O 6.23, S 6.24; found: C 71.49, H 5.18, N 4.48, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 154 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 314 nm (chloroform), 311 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 541 nm (chloroform), 473 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 30 ± 3.0 μs (chloroform); **QY** = 5 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(3,6-diphenyl)carbazolylophenyl)sulfonyl)benzene (**53**)



53 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-diphenylcarbazole (202 mg, 634 μmol, 2.50 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μmol, 2.50 eq.) and **38** (100 mg, 254 μmol, 1.00 eq.) in 2.50 mL DMF. The crude product was filtered off and refluxed in acetone for 15 min and dried *in vacuo* to yield **53** as a colourless solid (211 mg, 213 μmol, 84 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 8.38 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.26 (s, 4H), 8.24 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.71 (d, *J* = 7.8 Hz, 8H), 7.68 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 1.8 Hz, 4H), 7.54 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.48 (t, *J* = 7.7 Hz, 8H), 7.37 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H).

7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 7.06 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 6.91 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 1.31 (s, 36H).

¹³C-NMR: Due to the low solubility it was not possible to obtain a ¹³C-NMR spectrum.

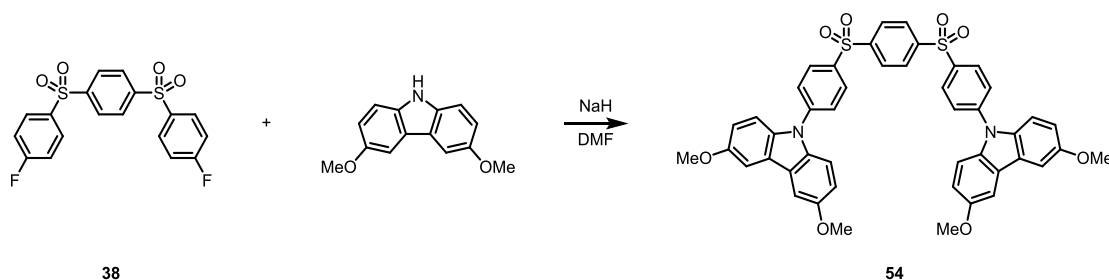
IR (cm⁻¹): 1738, 1589, 1473, 1456, 1363, 1325, 1228, 1154, 1101, 807, 747, 695, 652, 622, 584, 517, 423.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₆₆H₄₄N₂O₄S₂]⁺, calc.: 992.2737, found: 992.2760.

mp: 362 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 290 + 360 nm (chloroform), 358 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 516 nm (chloroform), 541 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 30 ± 3.0 μs (chloroform); **QY** = 5 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(3,6-dimethoxy)carbazolyl)phenyl)sulfonyl)benzene (**54**)



54 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-dimethoxycarbazole (101 mg, 446 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (12.1 mg, 507 μmol , 2.50 eq.) and **38** (80.0 mg, 203 μmol , 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was filtered off, refluxed in acetone for 15 min and dried *in vacuo* to yield **54** as a colourless solid (88.5 mg, 110 μmol , 54 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 8.20 (s, 4H), 8.15 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.52 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H), 7.38 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.02 (dd, $J = 9.0$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 4H), 3.94 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 155.1, 146.4, 144.0, 137.3, 135.2, 130.1, 129.0, 126.6, 124.9, 115.6, 110.8, 103.5, 56.2.

IR (cm^{-1}): 1738, 1584, 1490, 1464, 1429, 1366, 1326, 1293, 1202, 1153, 1100, 1035, 790, 749, 717, 638, 579, 415, 401.

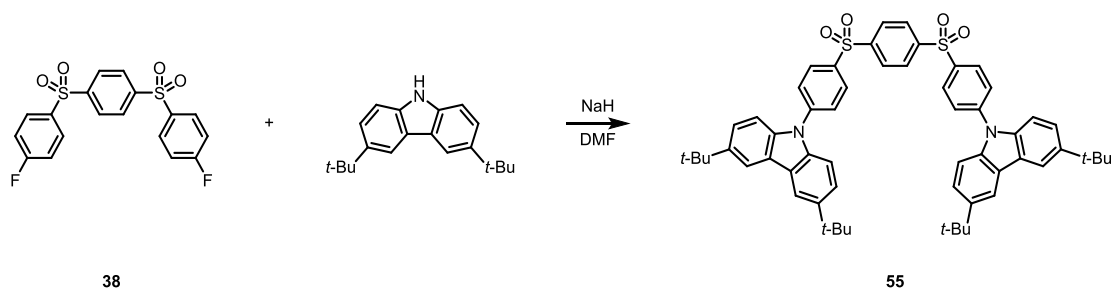
HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2]^+$, calc.: 808.1908, found: 808.1920.

Elementary analysis (%): calc.: C 68.30, H 4.49, N 3.46, O 15.82, S 7.93; found: C 68.06, H 4.71, N 3.26, S 7.85.

mp: 296 $^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 309 + 370$ nm (chloroform), $308 + 369$ nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 540$ nm (chloroform), 511 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 5.0 \pm 0.5$ μs (chloroform); **QY** = 41 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(3,6-di-*tert*-butyl)carbazolyl)phenyl)sulfonyl)benzene (**55**)



55 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-di-*tert*-butylcarbazole (156 mg, 558 μmol , 2.20 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 634 μmol , 2.50 eq.) and **38** (100 mg,

254 μmol , 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was filtered off and recrystallized from toluene to yield **55** as a colourless solid (122 mg, 135 μmol , 53 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 8.21 (s, 4H), 8.16 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 8.12 (d, $J = 1.7$ Hz, 4H), 7.79 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.46 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 4H), 7.40 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 1.45 (s, 36H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 146.4, 144.5, 144.1, 138.3, 137.4, 130.1, 129.0, 126.8, 124.4, 124.2, 116.7, 109.3, 34.9, 32.1.

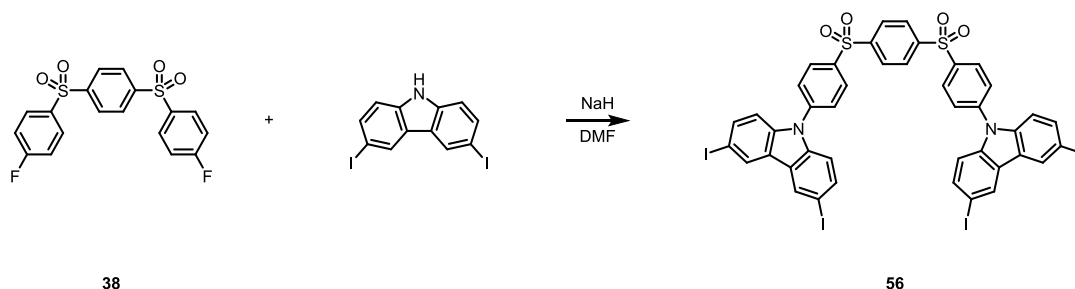
IR (cm^{-1}): 1738, 1490, 1363, 1318, 1232, 1157, 1101, 808, 752, 709, 628, 585, 515, 469, 418.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{58}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 912.3989, found: 912.3960.

mp: > 400 $^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 294 + 362$ nm (chloroform), 358 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 514$ nm (chloroform), 448 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 30 \pm 3.0$ μs (chloroform); **QY** = 78 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(3,6-diiodo)carbazolyl)phenyl)sulfonyl)benzene (**56**)



56 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-diiodocarbazole (467 mg, 1.12 mmol, 2.20 eq.), sodium hydride (30.4 mg, 1.27 mmol, 2.50 eq.) and **38** (200 mg, 507 μmol , 1.00 eq.) in 8.00 mL DMF. The crude product was filtered off, refluxed in THF for 15 min and dried *in vacuo* to yield **56** as a colourless solid (548 mg, 461 μmol , 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.39 (s, 4H), 8.22 (s, 4H), 8.16 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.73 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.68 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4H), 7.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

IR (cm^{-1}): 1738, 1670, 1587, 1497, 1463, 1426, 1363, 1313, 1218, 1156, 1101, 1015, 796, 746, 693, 619, 585, 561, 421.

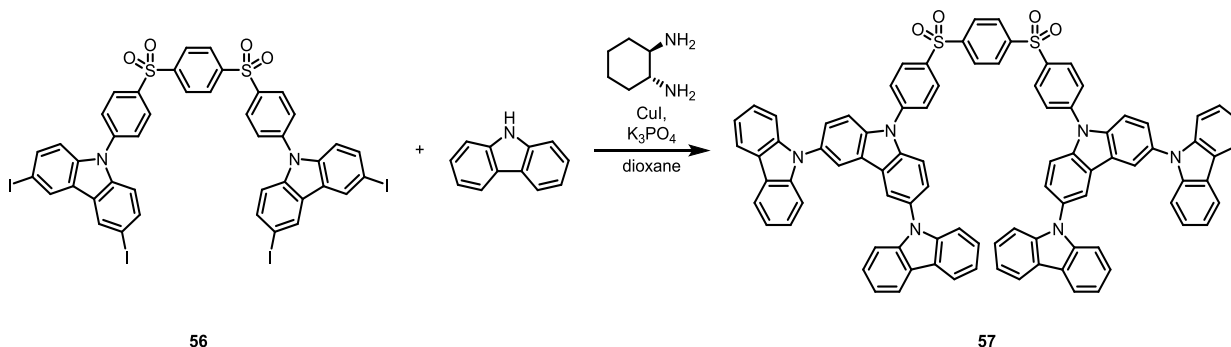
HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{42}\text{H}_{25}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 1192.7429, found: 1192.7429.

Elementary analysis (%): calc.: C 42.31, H 2.03, N 2.35, I 42.57, O 5.37, S 5.38; found: C 42.64, H 2.46, N 2.65, I and S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 228 $^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 305 + 355 \text{ nm}$ (chloroform), 350 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 462 \text{ nm}$ (chloroform), 425 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 20 \pm 2.0 \mu\text{s}$ (chloroform); **QY** = $5 \pm 2 \%$ (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(3,6-dicarbazoly)carbazolyl)phenyl)sulfonyl)benzene (**57**)



Carbazole (16.8 mg, 101 μmol , 6.00 eq.) and **56** (20.0 mg, 16.8 μmol , 1.00 eq.) were dissolved in 1.00 mL dry dioxane under nitrogen atmosphere. Then potassium phosphate (24.9 mg, 117 μmol , 7.00 eq.), *trans*-1,2-diaminocyclohexane (230 μg , 2.01 μmol , 0.12 eq.) and copper(I) iodide (319 μg , 1.68 μmol , 0.10 eq.) were added and the mixture was heated to 110 $^{\circ}\text{C}$ for 3 d. Water was added and the suspension was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : DCM 1 : 1 to 0 : 1) to yield **57** as a pale yellow solid (15.0 mg, 11.0 μmol , 66 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz, δ , ppm): 8.32 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 4H), 8.30 (s, 8H), 8.16 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 8H), 8.01 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 4H), 7.74 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 4H), 7.65 (dd, $J = 8.8 \text{ Hz}$, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 4H), 7.38 (d, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 16H), 7.28 – 7.26 (m, 8H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

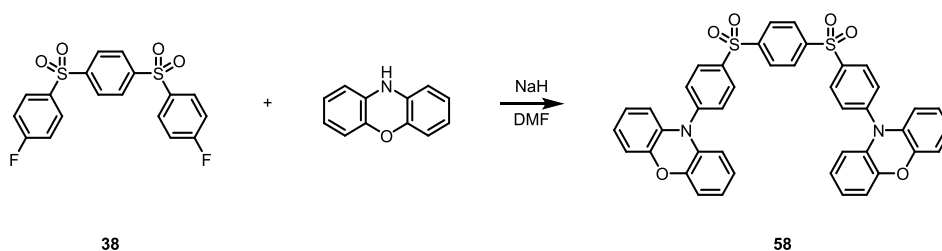
IR (cm^{-1}): 1737, 1588, 1496, 1464, 1386, 1313, 1280, 1227, 1155, 1101, 1070, 1014, 799, 747, 694, 619, 585, 562, 421.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{90}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 1349.3875, found: 1349.3875.

mp: 216 $^{\circ}\text{C}$ (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}} = 342 \text{ nm}$ (chloroform), 339 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 545 \text{ nm}$ (chloroform), 467 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 60 \pm 6.0 \mu\text{s}$ (chloroform); **QY** = $65 \pm 2 \%$ (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-phenoxazinophenyl)sulfonyl)benzene (**58**)



58 was synthesized according to general procedure 1 from phenoxazine (177 mg, 969 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (9.30 mg, 1.16 mmol, 3.00 eq.) and **38** (153 mg, 387 μmol , 1.00 eq.) in 3.00 mL DMF. The crude product was filtered off, refluxed in acetone for 15 min and dried *in vacuo* to yield **58** as a yellow solid (66.0 mg, 92.9 μmol , 24 %).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 8.32 (s, 4H), 8.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.79 (dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4H), 6.73 (td, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4H), 6.67 (td, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4H), 5.96 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

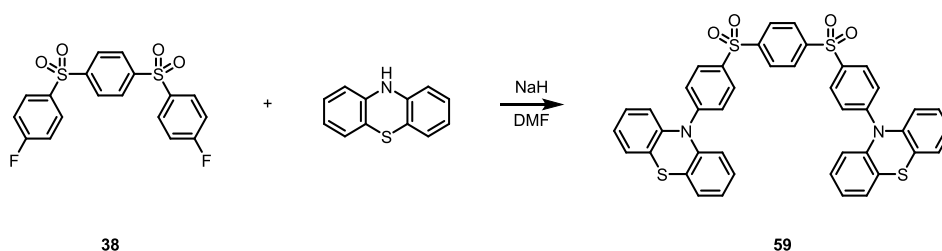
IR (cm^{-1}): 1738, 1716, 1583, 1488, 1320, 1271, 1217, 1154, 1101, 730, 677, 639, 619, 610, 587, 417.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[M]^+ = [\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2]^+$, calc.: 720.1383, found: 720.1395.

mp: 310 $^\circ\text{C}$ (decomposition).

$\lambda_{\text{max,abs}} = 320 + 420$ nm (chloroform), 323 + 408 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 585$ nm (chloroform), 550 nm (toluene); **QY** = 5 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-phenothiazinophenyl)sulfonyl)benzene (**59**)



59 was synthesized according to general procedure 1 from phenothiazine (193 mg, 969 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (9.30 mg, 1.16 mmol, 3.00 eq.) and **38** (153 mg, 387 μmol , 1.00 eq.) in 3.00 mL DMF. The crude product was filtered off, refluxed in acetone for 15 min and dried *in vacuo* to yield **59** as a yellow solid (96.5 mg, 128 μmol , 33%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 7.94 (s, 4H), 7.69 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.34 (bs, 8H), 7.21 (bs, 4H), 7.04 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low solubility it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

IR (cm⁻¹): 1738, 1577, 1492, 1460, 1443, 1326, 1287, 1231, 1154, 1104, 1072, 1044, 922, 737, 701, 660, 615, 587, 527, 471, 421.

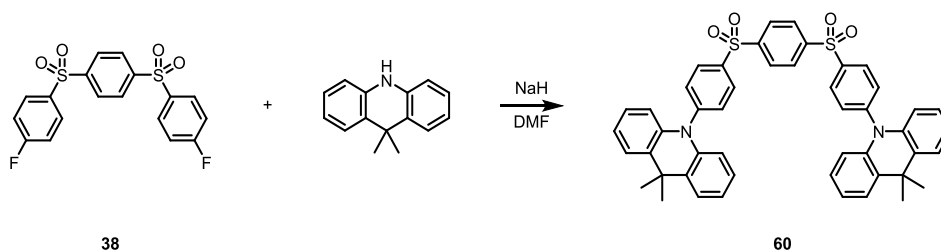
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₄₂H₂₈N₂O₄S₄]⁺, calc.: 752.0926, found: 720.1395.

Elementary analysis (%): calc.: C 67.00, H 3.75, N 3.72, O 8.50, S 17.03; found: C 66.89, H 4.03, N 3.63, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 177 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 330 nm (chloroform), 330 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 565 nm (chloroform), 550 nm (toluene), **QY** = 10 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-bis((4-(9,10-dihydro-9,9-dimethylacridine)phenyl)sulfonyl)benzene (**60**)



60 was synthesized according to general procedure 1 from 9,10-dihydro-9,9-dimethylacridine (175 mg, 837 μmol , 2.50 eq.), sodium hydride (27.4 mg, 1.14 mmol, 3.00 eq.) and **38** (150 mg, 380 μmol , 1.00 eq.) in 4.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM gradient 1 : 1 to 0 : 1) to yield **60** as a colourless solid (53.0 mg, 68.4 μmol , 18%).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz, δ , ppm): 8.21 (s, 4H), 8.16 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.48 – 7.46 (m, 4H), 6.99 – 6.97 (m, 8H), 6.34 – 6.31 (m, 4H), 1.63 (s, 12H).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz, δ , ppm): 147.8, 146.5, 140.6, 138.8, 132.7, 131.1, 130.6, 129.3, 126.7, 125.7, 122.3, 115.9, 36.6, 30.8.

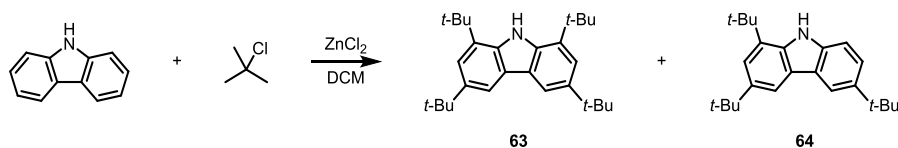
IR (cm⁻¹): 2968, 1469, 1448, 1320, 1269, 1153, 1101, 741, 699, 664, 627, 609, 572.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₄₈H₄₀N₂O₄S₂]⁺, calc.: 772.2424, found: 772.2410.

mp: 290 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 343 nm (chloroform), 340 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 460 nm (chloroform), 419 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 60 ± 6.0 μs (chloroform); **QY** = 10 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,3,6,8-tetra-*tert*-butylcarbazole (**63**) and 1,3,6-tri-*tert*-butylcarbazole (**64**)



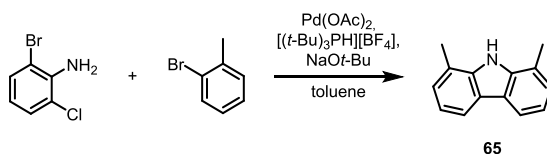
Carbazole (2.00 g, 12.0 mmol, 1.00 eq.) and 2-chloro-2-methylpropane (4.43 mg, 47.8 mmol, 4.00 eq.) and zinc chloride (8.15 g, 59.8 mmol, 5.00 eq.) were suspended in 100 mL DCM. The suspension was stirred at room temperature for 2 d. The reaction was monitored by GC-MS. More portions of 2-chloro-2-methylpropane (4.43 mg, 47.8 mmol, 4.00 eq.) and zinc chloride (8.15 g, 59.8 mmol, 5.00 eq.) were added and the suspension was stirred for 2 more days. The mixture was filtered through a plug of Celite and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 9 : 1) to yield **63** and **64** separately as a colourless solids (**63**: 983 mg, 2.51 mmol, 21 %; **64**: 607 mg, 1.55 mmol, 13 %).^[74] Analytical data were in accordance with literature.^[88]

Purity was checked by UPLC-MS.

68: MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₈H₄₁N]⁺, calc.: 391.3, found: 391.3.

69: MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₄H₃₃N]⁺, calc.: 335.3, found: 335.3.

Synthesis of 1,8-dimethylcarbazole (**65**)

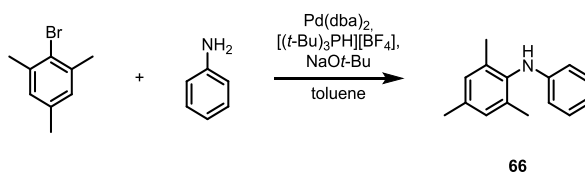


2-Chloro-6-methylaniline (1.00 g, 2.12 mmol, 1.00 eq.), 2-bromotoluene (380 mg, 2.22 mmol, 1.05 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.02 g, 10.6 mmol, 5.00 eq.) were suspended in 12.0 mL dry toluene under nitrogen atmosphere. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (96.2 mg, 212 μmol, 0.10 eq.) and palladium(II) acetate (23.8 mg, 106 μmol, 0.05 eq.) were added and the suspension was heated to 160 °C for 3 h under microwave irradiation. Water was added and the mixture was extracted with DCM. After the combined organic layers had been dried over MgSO₄ the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 9 : 1) to yield **65** as a colourless solid (370 mg, 1.89 mmol, 89 %). Analytical data were in accordance with literature.^[63]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.79 (bs, 1H), 7.23 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.16 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.61 (s, 6H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₄H₁₃N]⁺, calc.: 195.1, found: 195.1.

Synthesis of 2,4,6-trimethyl-*N*-phenylaniline (**66**)

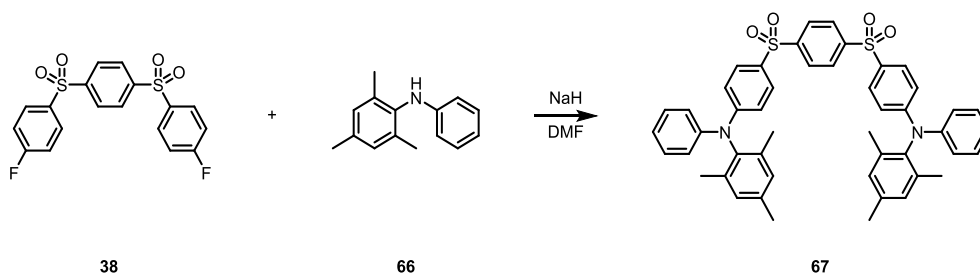


2-Bromomesitylene (2.00 g, 10.1 mmol, 1.00 eq.), aniline (1.12 g, 12.1 mmol, 1.20 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.93 g, 20.1 mmol, 2.00 eq.) were suspended in 50.0 mL dry toluene under nitrogen atmosphere. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (58.3 mg, 201 μ mol, 0.02 eq.) and bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (116 mg, 201 μ mol, 0.02 eq.) were added and the suspension was heated to 110 °C for 15 h. Water was added and the mixture was extracted with DCM. After the combined organic layers had been dried over MgSO_4 the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 2 : 1) to yield **66** as a colourless solid (2.10 g, 9.96 mmol, 99 %). Analytical data were in accordance with literature.^[89]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.17 – 7.12 (m, 2H), 6.94 (s, 2H), 6.73 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 5.14 (bs, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.18 (s, 6H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}]^+$, calc.: 211.1, found: 211.1.

Synthesis of 1,4-bis((4-((2,4,6-trimethylphenyl)phenylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (**67**)



67 was synthesized according to general procedure 1 from 2,4,6-trimethyl-*N*-phenylaniline (**66**) (118 mg, 558 μ mol, 2.20 eq.), sodium hydride (18.3 mg, 761 μ mol, 3.00 eq.) and **38** (100 mg, 254 μ mol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , DCM) to yield **67** as a pale yellow solid (124 mg, 160 μ mol, 63 %).

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 600 MHz, δ , ppm): 8.14 (s, 4H), 7.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.32 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.11 – 7.07 (m, 6H), 7.02 (s, 4H), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 2.31 (s, 6H), 1.95 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6 , 150 MHz, δ , ppm): 152.2, 148.0, 144.7, 139.9, 138.7, 137.8, 131.1, 130.8, 130.3, 129.2, 124.7, 123.3, 117.6 21.0, 18.9.

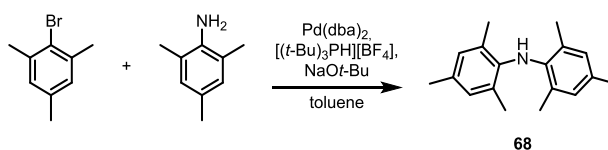
IR (cm⁻¹): 1737, 1577, 1489, 1364, 1339, 1312, 1217, 1152, 1105, 744, 658, 620, 555, 518, 410.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₄₈H₄₄N₂O₄S₂]⁺, calc.: 776.2737, found: 776.2730.

mp: 152 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 357 nm (chloroform), 351 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 476 nm (chloroform), 452 nm (toluene), 399 nm (PMMA-film); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 95 ± 9.5 μs (chloroform), 70 ± 7.0 μs (toluene), 210 ± 21 μs (PMMA-film); **QY** = 79 ± 2 % (toluene), 80 ± 2 % (PMMA-film).

Synthesis of bis(2,4,6-trimethylphenyl)amine (68)

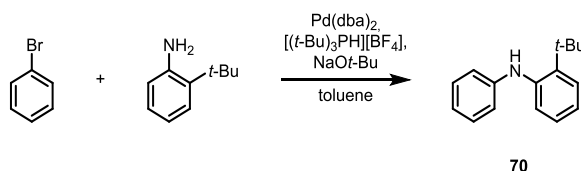


2-Bromomesitylene (2.00 g, 10.1 mmol, 1.00 eq.), 2,4,6-trimethylaniline (2.04 g, 15.1 mmol, 1.50 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.93 g, 20.1 mmol, 2.00 eq.) were suspended in 50.0 mL dry toluene. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (58.3 mg, 201 μmol, 0.02 eq.) and bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (116 mg, 201 μmol, 0.02 eq.) were added and the suspension was heated to 110 °C for 15 h. Water was added and the mixture was extracted with DCM. After the combined organic layers had been dried over MgSO₄ the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 2 : 1) to yield **68** as a colourless solid (2.50 g, 9.85 mmol, 98 %). Analytical data were in accordance with literature.^[89]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 6.79 (s, 4H), 4.60 (bs, 1H), 2.25 (s, 6H), 1.98 (s, 12H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₈H₂₃N]⁺, calc.: 253.2, found: 253.2.

Synthesis of 2-*tert*-butyl-*N*-phenylaniline (70)



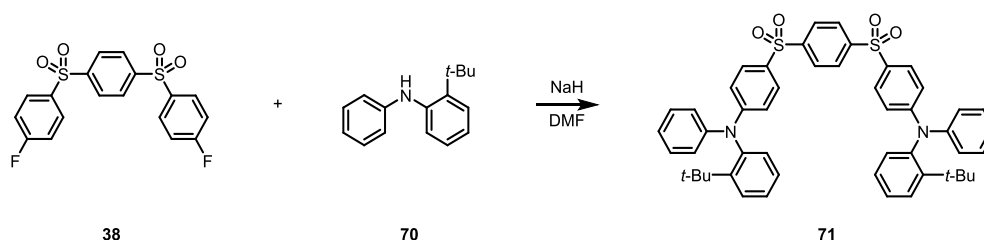
Bromobenzene (1.50 g, 9.55 mmol, 1.00 eq.), 2-*tert*-butylaniline (1.71 g, 11.5 mmol, 1.20 eq.) and sodium *tert*-butoxide (1.84 g, 19.1 mmol, 2.00 eq.) were suspended in 50.0 mL dry toluene under nitrogen atmosphere. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (55.4 mg, 191 μmol, 0.02 eq.) and bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (110 mg, 191 μmol, 0.02 eq.) were

added and the suspension was heated to 110 °C for 18 h. Water was added and the mixture was extracted with DCM. After the combined organic layers had been dried over MgSO₄ the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 2 : 1) to yield **70** as a colourless solid (1.89 g, 8.41 mmol, 88 %). Analytical data were in accordance with literature.^[90]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.43 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.29 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.23 - 7.16 (m, 3H), 7.09 – 7.06 (m, 1H), 6.84 - 6.81 (m, 3H), 5.41 (bs, 1H), 1.44 (s, 9H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₆H₁₉N]⁺, calc.: 225.2, found: 225.2.

Synthesis of 1,4-bis((4-((2-*tert*-butylphenyl)phenylamino)phenyl)sulfonyl)benzene (**71**)



71 was synthesized according to general procedure 1 from 2-*tert*-butyl-*N*-phenylaniline (**70**) (130 mg, 558 μmol, 2.20 eq.), sodium hydride (18.3 mg, 761 μmol, 3.00 eq.) and **38** (100 mg, 254 μmol, 1.00 eq.) in 2.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, DCM) to yield **71** as a colourless solid (161 mg, 208 μmol, 82 %).

¹H-NMR (acetone-*d*₆, 600 MHz, δ, ppm): 8.14 (s, 4H), 7.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.69 (d, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.33 (m, 6H), 7.10 (m, 6H), 7.04 (m, 2H), 6.98 (m, 4H), 1.20 (s, 18H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 153.7, 148.6, 146.8, 145.8, 143.1, 133.6, 130.2, 129.7, 129.4, 129.3, 128.3, 128.2, 124.0, 123.6, 119.3, 35.9, 31.5.

IR (cm⁻¹): 1737, 1582, 1487, 1364, 1313, 1152, 1105, 828, 747, 704, 661, 617, 585, 526, 420.

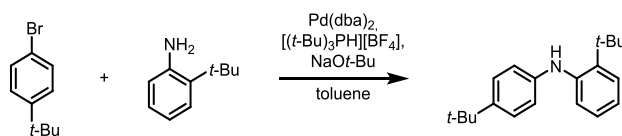
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₅₀H₄₈N₂O₄S₂]⁺, calc.: 804.3050, found: 804.3037.

Elementary analysis (%): calc.: C 74.60, H 6.01, N 3.48, O 7.95, S 7.96; found: C 74.04, H 6.28, N 3.69, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 293 °C.

λ_{max,abs} = 354 nm (chloroform), 348 nm (toluene); **λ_{max,em}** = 473 nm (chloroform), 443 nm (toluene), 425 (PMMA-film); **t_{1/2,delayed}** = 50 ± 5.0 μs (chloroform), 15 ± 1.5 μs (toluene), 180 ± 18 μs (PMMA-film); **QY** = 82 ± 2 % (toluene), 81 ± 2 % (PMMA-film).

Synthesis of 2-*tert*-butyl-*N*-(4-*tert*-butylphenyl)aniline (**72**)



72

4-*Tert*-butyl-1-bromobenzene (603 mg, 3.84 mmol, 1.00 eq.), 2-*tert*-butylaniline (688 mg, 4.61 mmol, 1.20 eq.) and sodium *tert*-butoxide (739 mg, 7.69 mmol, 2.00 eq.) were suspended in 15.0 mL dry toluene under nitrogen atmosphere. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (22.3 mg, 76.9 μ mol, 0.02 eq.) and bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (44.2 mg, 76.9 μ mol, 0.02 eq.) were added and the suspension was heated to 110 °C for 18 h. Water was added and the mixture was extracted with DCM. After the combined organic layers had been dried over MgSO₄ the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 1 : 1) to yield **72** as a colourless solid (1.02 g, 3.61 mmol, 94 %).

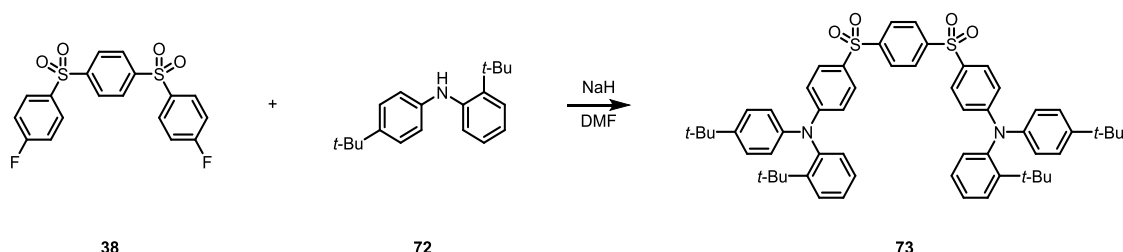
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ , ppm): 7.42 (dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.30 (dd, $J = 7.9$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.17 - 7.14 (m, 1H), 7.04 - 7.01 (m, 1H), 6.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 5.09 (bs, 1H), 1.46 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ , ppm): 142.9, 142.7, 142.1, 141.9, 127.1, 126.9, 126.2, 124.5, 123.1, 116.7, 34.9, 34.2, 31.7, 30.7.

IR (cm⁻¹): 3444, 2958, 2869, 1573, 1517, 1442, 1392, 1361, 1306, 1258, 1190, 1124, 1057, 820, 757, 615, 554, 539, 491, 408.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₀H₂₇N]⁺, calc.: 281.2143, found: 281.2136.

Synthesis of 1,4-bis((4-((2-*tert*-butylphenyl)(4-*tert*-butylphenyl)amino)phenyl)sulfonyl)benzene (**73**)



38

72

73

73 was synthesized according to general procedure 1 from -*tert*-butyl-*N*-(4-*tert*-butylphenyl)aniline (**72**) (2157mg, 558 μ mol, 2.20 eq.), sodium hydride (18.3 mg, 761 μ mol, 3.00 eq.) and **38** (100 mg, 254 μ mol, 1.00 eq.) in 4.00 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, DCM) to yield **73** as a colourless solid (195 mg, 213 μ mol, 84 %).

¹H-NMR (acetone-d₆, 600 MHz, δ, ppm): 8.14 (s, 4H), 7.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.68 (d, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.40 - 7.37 (m, 6H), 7.34 - 7.31 (m, 2H), 7.05 - 7.03 (m, 6H), 6.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 1.29 (s, 18H), 1.20 (s, 18H).

¹³C-NMR (acetone-d₆, 150 MHz, δ, ppm): 154.4, 149.0, 148.0, 147.7, 144.0, 143.9, 134.3, 130.9, 130.8, 130.2, 129.2, 129.1, 128.9, 126.9, 124.1, 119.6, 36.4, 34.9, 31.7, 31.6.

IR (cm⁻¹): 1738, 1584, 1489, 1364, 1311, 1149, 1103, 828, 757, 700, 617, 554, 517, 408.

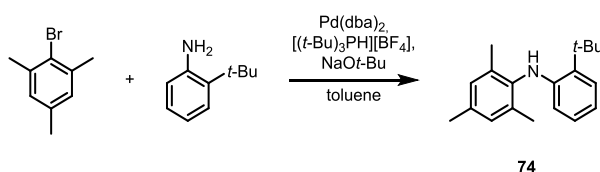
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₅₈H₆₄N₂O₄S₂]⁺, calc.: 916.4302, found: 916.4323.

Elementary analysis (%): calc.: C 75.95, H 7.03, N 3.05, O 6.98, S 6.99; found: C 75.39, H 6.52, N 3.01, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 164 °C.

λ_{max,abs} = 351 nm (chloroform), 352 nm (toluene); **λ_{max,em}** = 482 nm (chloroform), 454 nm (toluene), 432 (PMMA-film); **t_{1/2,delayed}** = 70 ± 7.0 μs (chloroform), 20 ± 2.0 μs (toluene), 185 ± 19 μs (PMMA-film); **QY** = 80 ± 2 % (toluene), 82 ± 2 % (PMMA-film).

Synthesis of 2,4,6-trimethyl-*N*-(2-*tert*-butylphenyl)aniline (**74**)



2-Bromomesitylene (1.00 g, 5.02 mmol, 1.00 eq.), 2-*tert*-butylaniline (750 mg, 5.02 mmol, 1.00 eq.) and sodium *tert*-butoxide (965 mg, 10.1 mmol, 2.00 eq.) were suspended in 20.0 mL dry toluene under nitrogen atmosphere. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (29.2 mg, 100 μmol, 0.02 eq.) and bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (57.8 mg, 100 μmol, 0.02 eq.) were added and the suspension was heated to 110 °C for 60 h. Water was added and the mixture was extracted with DCM. After the combined organic layers had been dried over MgSO₄ the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : DCM 2 : 1) to yield **74** as a colourless solid (1.32 g, 4.92 mmol, 98 %).

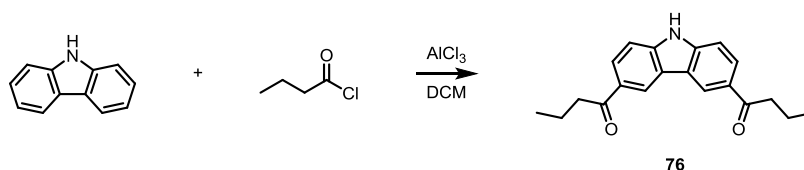
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 7.34 - 7.32 (m, 1H), 6.96 - 6.94 (m, 3H), 6.75 - 6.72 (m, 1H), 6.22 - 6.19 (m, 1H), 5.27 (bs, 1H), 2.33 - 2.32 (m, 3H), 2.15 - 2.14 (m, 6H), 1.56 - 1.55 (m, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ, ppm): 144.4, 136.3, 135.5, 135.0, 133.8, 129.4, 127.1, 126.5, 118.1, 113.4, 34.6, 30.0, 21.0, 18.6.

IR (cm⁻¹): 2956, 2913, 1597, 1574, 1481, 1440, 1392, 1257, 1055, 1028, 857, 741, 624, 493.

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₉H₂₅N]⁺, calc.: 267.2, found: 267.2.

Synthesis of 3,6-bis(butan-1-one)carbazole (**76**)

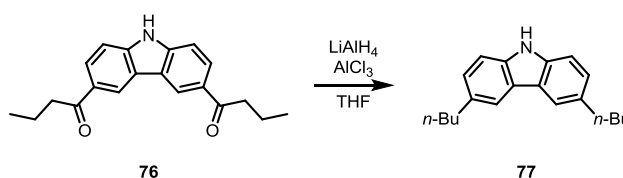


To a suspension of carbazole (2.00 g, 11.9 mmol, 1.00 eq.) and AlCl₃ (6.86 g, 51.4 mmol, 4.30 eq.) in 20.0 mL of dry DCM was added butyryl chloride (5.35 g, 50.2 mmol, 4.20 eq.) at 0 °C under nitrogen atmosphere. After stirring for 1 h at this temperature the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 12 h. 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) to afford 3,6-bis(butan-1-one)carbazole (**76**) as a colorless solid (1.32 g, 4.29 mmol, 36 %). Analytical data were in accordance with literature.^[64] The reaction was performed two times to obtain over 2.50 g of the product.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 8.80 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 8.52 (s, 1H), 8.15 (dd, J = 8.5 Hz, J = 1.6 Hz, 2H), 7.50 (t, J = 8.5 Hz, 2H), 3.11 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 1.86 (m, 4H), 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₀H₂₁NO₂]⁺, calc.: 308.2, found: 308.2.

Synthesis of 3,6-di-*n*-butylcarbazole (**77**)

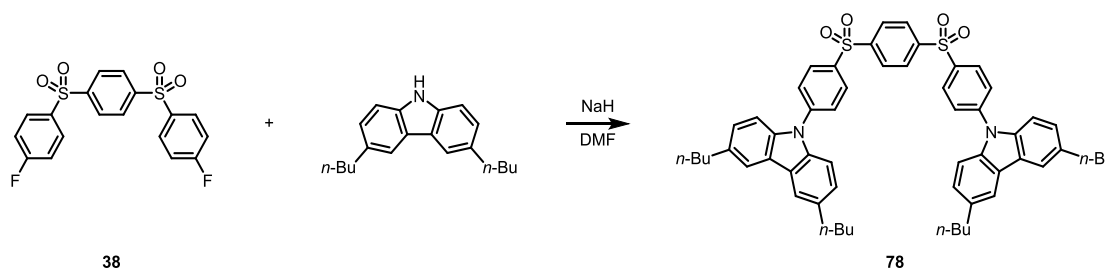


Under a nitrogen atmosphere, LiAlH₄ (890 mg, 23.5 mmol, 4.50 eq.) and AlCl₃ (1.39 g, 10.4 mmol, 2.00 eq.) were dissolved in 30.0 mL dry THF at 0 °C. To the stirred suspension was added dropwise 3,6-bis(butan-1-one)carbazole (**76**) (1.60 g, 5.21 mmol, 1.00 eq.) dissolved in 50.0 mL of dry THF. The reaction 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 50.0 mL of aqueous 0.10 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 : THF 9 : 1) and dried *in vacuo* to yield 3,6-di-*n*-butylcarbazole (**77**) as a colorless solid (1.09 g, 3.90 mmol, 75 %). Analytical data were in accordance with literature.^[64]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.86 (s, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.31 (m, 2H), 7.22 (m, 2H), 2.78 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.41 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}]^+$, calc.: 279.2, found: 279.2.

Synthesis of 1,4-bis((4-(3,6-di-*n*-butyl)carbazolyphenyl)sulfonyl)benzene (78)



78 was synthesized according to general procedure 1 from 3,6-di-*n*-butylcarbazole (1.18 g, 4.23 mmol, 2.20 eq.), sodium hydride (115 mg, 4.79 mmol, 2.50 eq.) and **38** (757 mg, 2.02 mmol, 1.00 eq.) in 20.0 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : DCM 1 : 1 to 1 : 3) to yield **78** as a colourless solid (1.39 g, 1.52 mmol, 79 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.21 (s, 4H), 8.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.89 (d, $J = 0.7$ Hz, 4H), 7.79 (m, 4H), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.21 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 4H), 2.79 (t, $J = 7.7$ Hz, 8H), 1.69 (m, 8H), 1.41 (m, 8H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 146.3, 144.0, 138.5, 137.3, 136.0, 130.0, 129.0, 127.1, 126.9, 124.4, 120.0, 109.4, 35.8, 34.5, 22.5, 14.2.

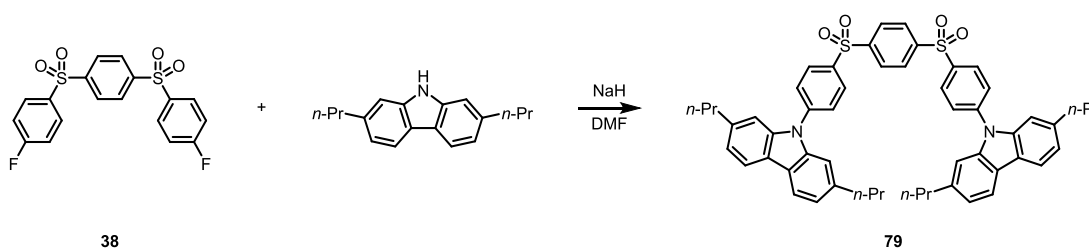
IR (cm^{-1}): 1491, 1463, 1315, 1156, 1100, 750, 652, 631, 609, 577.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 912.3989, found: 912.3971.

mp: 259 °C.

$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 353 nm (chloroform), 350 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}}$ = 515 nm (chloroform), 449 nm (toluene), 421 (PMMA-film); $t_{1/2,\text{delayed}}$ = 25 ± 2.5 μs (chloroform), 50 ± 5.0 μs (toluene), 190 ± 19 μs (PMMA-film); **QY** = 70 ± 2 % (toluene), 74 ± 2 % (PMMA-film).

Synthesis of 1,4-bis((4-(2,7-di-*n*-propyl)carbazolyphenyl)sulfonyl)benzene (79)



79 was synthesized according to general procedure 1 from 2,7-di-*n*-propylcarbazol (156 mg, 620 μmol , 2.20 eq.), sodium hydride (15.2 mg, 633 μmol , 2.50 eq.) and **38** (99.8 mg, 253 μmol , 1.00 eq.) in 2.50 mL DMF. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , gradient PE : DCM 1 : 1 to 1 : 3) to yield **79** as a colourless solid (99.0 mg, 285 μmol , 46 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.27 (s, 4H), 8.21 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.81 - 7.79 (m, 4H), 7.21 (s, 4H), 7.13 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 4H), 2.70 (t, $J = 7.2$ Hz, 8H), 1.67 (m, 8H), 0.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 146.3, 143.9, 141.4, 140.4, 137.7, 130.1, 129.1, 127.4, 122.3, 122.1, 120.1, 109.2, 38.9, 25.3, 14.0.

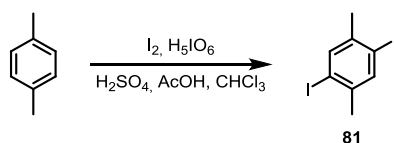
IR (cm^{-1}): 1587, 1504, 1450, 1425, 1325, 1284, 1157, 1098, 1067, 725, 612, 582.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2]^+$, calc.: 856.3363, found: 856.3338.

mp: 305 $^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 353$ nm (chloroform), 350 nm (toluene); $\lambda_{\text{max,em}} = 513$ nm (chloroform), 448 nm (toluene); $t_{1/2,\text{delayed}} = 25 \pm 2.5$ μs (chloroform); **QY** = 68 ± 2 % (toluene).

Synthesis of 1,4-diiodo-2,5-dimethylbenzene (**81**)

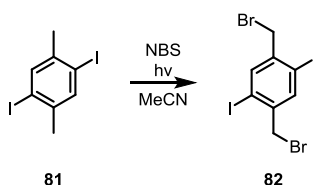


Iodine (20.6 g, 81.0 mmol, 0.80 eq.), periodic acid (9.23 g, 40.5 mmol, 0.40 eq.) and *para*-xylene (10.8 g, 101 mmol, 1.00 eq.) were dissolved in a mixture of 30.0 mL acetic acid, 2.00 mL conc. sulfuric acid, 4.00 mL water and 10.0 mL chloroform. The suspension was stirred at 100 °C for 24 h. After cooling to room temperature the mixture was poured into a solution of 600 mL water and 200 mL methanol. The precipitate was filtered off, washed with methanol and dried on air to yield **81** as an off-white solid (33.1 g, 92.4 mmol, 91 %). The product was used for the next step without further purification. Analytical data were in accordance with literature.^[91]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 7.70 (s, 2H), 2.38 (s, 6H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₈H₈I₂]⁺, calc.: 357.9, found: 357.9.

Synthesis of 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-diiodobenzene (**82**)

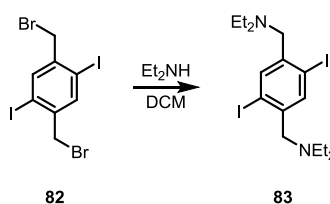


1,4-Diiodo-2,5-dimethylbenzene (**81**) (33.0 g, 92.2 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (32.8 g, 184 mmol, 2.00 eq.) were suspended in 500 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 2 h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered off and washed with ice cooled ethanol to yield **82** as an off-white solid (44.2 g, 85.7 mmol, 93 %). The product was used for the next step without further purification. Analytical data were in accordance with literature.^[91]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 7.90 (s, 2H), 4.48 (s, 4H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₈H₆⁷⁹Br⁸¹BrI₂]⁺, calc.: 515.7, found: 515.7.

Synthesis of 1,4-bis(diethylaminomethyl)-2,5-diiodobenzene (**83**)

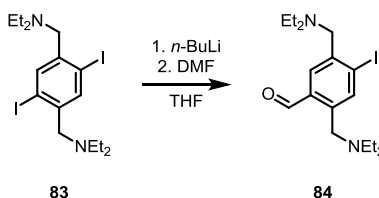


1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-diiodobenzene (**82**) (2.00 g, 3.88 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 100 mL DCM. Diethylamine (1.13 g, 15.5 mmol, 4.00 eq.) was added and the solution was stirred at room temperature for 30 min. The solvent was evaporated and the crude product was purified by a short column (SiO₂, PE : EA : TEA 98 : 1 : 1) to yield **83** as a colourless oil (1.32 g, 2.64 mmol, 68 %). The product was used for the next step without further purification.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 7.91 (s, 2H), 3.48 (s, 4H), 2.56 (q, *J* = 7.2 Hz, 8H), 1.04 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H).

MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₁₆H₂₆I₂N₂]⁺, calc.: 500.0, found: 500.0.

Synthesis of 1-(diethylaminomethyl)-4-formyl-2,5-diiodobenzene (**84**)

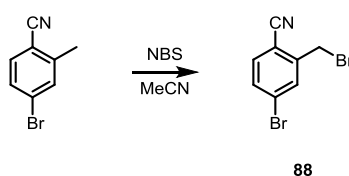


Under an argon atmosphere 1,4-bis(diethylaminomethyl)-2,5-diiodobenzene (**83**) was dissolved in 10.0 ml THF and cooled to -78 °C. Then a 1.60 M solution of *n*-butyllithium in hexane (1.20 mL, 1.92 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise within 3 min. The solution was stirred at this temperature for 5 min. After adding dry DMF (701 mg, 9.60 mmol, 5.00 eq.) the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and extracted with water and DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA 9 : 1) to yield the desired product (**84**) as a colourless oil with a purity of ca. 90 % (obtained by ¹H-NMR) (368 mg, 91.5 mmol, 48 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 10.37 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 3.80 (s, 2H), 3.57 (s, 2H), 2.58 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.51 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₁₇H₂₇IN₂O]⁺, calc.: 402.1, found: 402.1.

Synthesis of 4-bromo-2-(bromomethyl)benzonitrile (**88**)

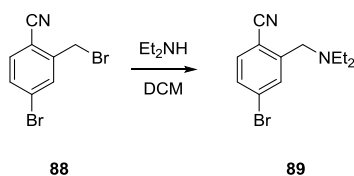


4-Bromo-2-methylbenzonitrile (5.00 g, 25.5 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (4.99 g, 28.1 mmol, 1.10 eq.) were dissolved in 100 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 1 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA 98 : 2) to yield **88** as a colourless solid (6.31 g, 23.0 mmol, 90 %). Analytical data were in accordance with literature.^[92]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.73 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.57 (s, 2H).

MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₈H₅⁷⁹Br⁸¹BrN]⁺, calc.: 274.9, found: 274.9.

Synthesis of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)benzonitrile (**89**)



4-Bromo-2-(bromomethyl)benzonitrile (**88**) (1.00 g, 3.64 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 40.0 mL DCM and diethylamine (532 mg, 7.27 mmol, 2.00 eq.) was added. After stirring at room temperature for 15 min the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, DCM) to yield the product **89** as a colourless oil (965 mg, 3.60 mmol, 99 %). The reaction was scaled up with a factor of 5 to obtain more than 4.00 g of **89**.

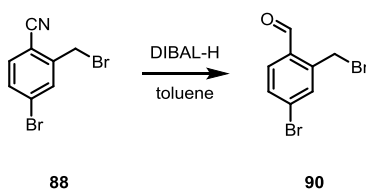
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 7.84 (s, 1H), 7.46 (m, 2H), 3.73 (s, 2H), 2.57 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 147.2, 133.9, 133.0, 130.7, 128.2, 117.3, 111.1, 55.5, 47.3, 12.0.

IR (cm⁻¹): 2968, 2933, 2810, 2224, 1586, 1557, 1469, 1455, 1385, 1295, 1201, 1167, 1105, 1073, 867, 819, 779, 568.

HR-MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₁₂H₁₅⁷⁹BrN]⁺, calc.: 266.0413, found: 266.0400.

Synthesis of 4-bromo-2-(bromomethyl)benzaldehyde (**90**)



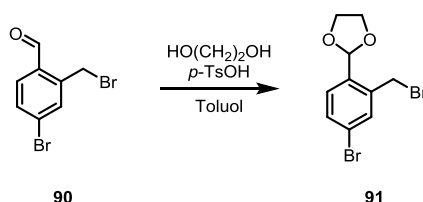
Unter a nitrogen atmosphere 4-bromo-2-(bromomethyl)benzonitrile (**88**) (2.00 g, 7.27 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 40.0 mL dry toluene and the solution was cooled to 0 °C. Then a 1.00 M solution of diisobutylaluminium hydrid in cyclohexane (8.73 mL, 8.73 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise within 10 min. The suspension was stirred at 0 °C for 1 h. Then the yellow mixture was allowed to warm to room temperature and poured onto a silica column. The top of the column turned dark and the product was flashed through a short column (PE : EA 1 : 1) to yield the desired compound as a dark red-brown solid (1.66 g, 5.97 mmol, 82 %). The product was used without further purification.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 10.20 (s, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.65 (m, 2H), 4.88 (s, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 191.0, 141.0, 135.0, 134.8, 132.5, 132.0, 129.2, 28.4.

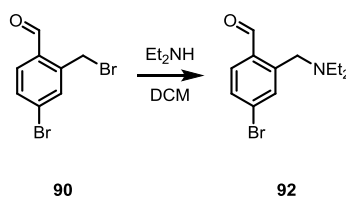
MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₈H₆⁷⁹Br⁸¹BrO]⁺, calc.: 275.9, found: 275.9.

Synthesis of 2-(4-bromo-2-(bromomethyl)phenyl)-1,3-dioxolane (**91**)



A solution of 4-bromo-2-(bromomethyl)benzaldehyde (**90**) (200 mg, 720 μmol, 1.00 eq.), ethylene glycol (223 mg, 3.60 mmol, 5.00 eq.) and *para*-toluenesulfonic acid (6.20 mg, 36.0 μmol, 0.05 eq.) was refluxed in a Dean-Stark apparatus. After 1

Synthesis of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (**92**)



4-Bromo-2-(bromomethyl)benzaldehyde (**90**) (500 mg, 1.80 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 20.0 mL DCM and diethylamine (708 mg, 9.67 mmol, 5.37 eq.) was added. After stirring at room temperature for 15 min the solvent was evaporated and the crude product was chromatographed by a short column (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield the product **92** as a brown oil (353 mg, 1.85 mmol, 92 %). The reaction was performed several times to obtain 1.00 g of **92** altogether. Due to its instability the substance could not be purified completely and was used for the next step without further purification.

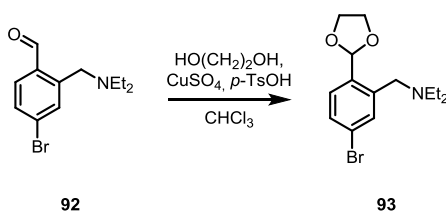
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 10.36 (s, 1H), 7.69 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 7.65 (s, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 3.84 (s, 2H), 2.52 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.01 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, δ , ppm): 191.4, 145.0, 133.9, 133.2, 131.2, 130.8, 128.5, 54.8, 46.6, 11.6.

IR (cm^{-1}): 3056, 2979, 2934, 1708, 1604, 1583, 1550, 1453, 1419, 1355, 1281, 1098, 1065, 768.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{79}\text{BrNO}]^+$, calc.: 269.0410, found: 269.0423.

Synthesis of 2-(4-bromo-2-((diethylamino)methyl)phenyl)-1,3-dioxolane (93)



4-Bromo-2-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (**92**) (1.00 g, 3.74 mmol, 1.00 eq.) and ethylene glycol (2.32 g, 37.4 mmol, 10.0 eq.) were dissolved in 100 mL chloroform. Then *para*-toluenesulfonic acid (32.2 mg, 187 μmol , 0.05 eq.) and copper(II) sulfate (2.98 g, 18.7 mmol, 5.00 eq.) were added and the suspension was stirred at 70 °C for 18 h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered off and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **93** as a brown oil (644 mg, 2.06 mmol, 55 %).

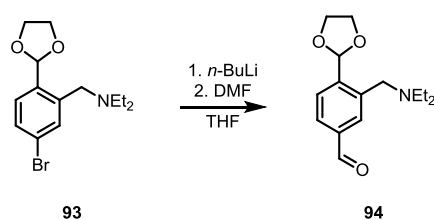
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.66 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 4.10 – 4.00 (m, 4H), 3.63 (s, 2H), 2.50 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.02 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ , ppm): 141.5, 135.2, 132.5, 129.8, 127.6, 123.2, 100.7, 65.3, 54.3, 47.2, 12.0.

IR (cm^{-1}): 2967, 2931, 2873, 1714, 1592, 1454, 1383, 1204, 1070, 969, 944, 886, 869, 814.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{14}\text{H}_{20}^{79}\text{BrNO}_2]^+$, calc.: 313.0672, found: 313.0672.

Synthesis of 2-(4-formyl-2-((diethylamino)methyl)phenyl)-1,3-dioxolane (94)



A solution of **93** (205 mg, 652 μmol , 1.00 eq.) in 10.0 mL dry THF was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ under an argon atmosphere. Then a 1.60 M solution of *n*-butyllithium in hexane (489 μL , 783 μmol , 1.20 eq.) was added. After 3 min of stirring at this temperature dry DMF (477 mg, 6.52 mmol, 10.0 eq.) was added and the mixture was allowed to warm to room temperature. The solution was extracted with water and DCM and the combined organic layers were dried over MgSO_4 . After evaporating the solvent the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **94** as a light brown oil (94.0 mg, 356 μmol , 55 %).

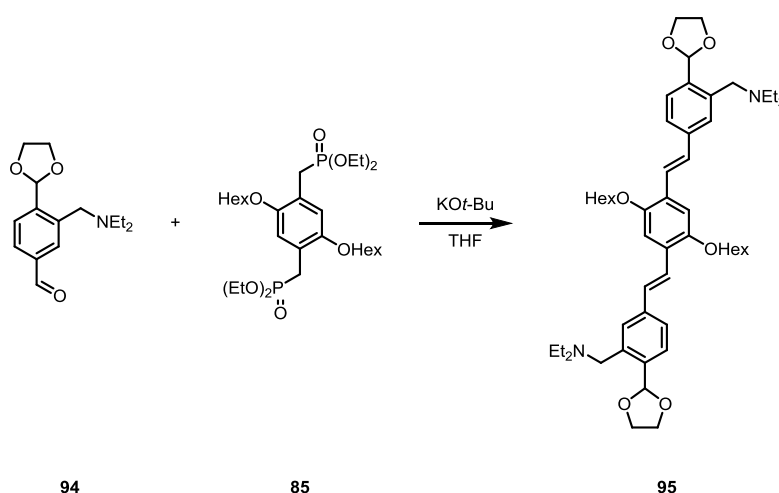
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 10.03 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.77 - 7.76 (m, 2H), 6.32 (s, 1H), 4.12 - 4.04 (m, 4H), 3.74 (s, 2H), 2.53 (q, $J = 7.1\text{ Hz}$, 4H), 1.03 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 192.5, 142.8, 140.3, 136.7, 131.5, 127.9, 126.5, 100.5, 65.4, 54.6, 57.2, 11.9.

IR (cm^{-1}): 2965, 2926, 2873, 1695, 1608, 1580, 1457, 1378, 1198, 1111, 1068, 944, 822, 788, 759.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3]^+$, calc.: 263.1516, found: 263.1515.

Synthesis of 2 *N,N'*-(((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(6-(1,3-dioxolan-2-yl)-3,1-phenylene))bis(methylene))-bis(*N*-ethylethanamine) (**95**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (95.1 mg, 164 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 2.00 mL dry THF. The solution was cooled to $0\text{ }^\circ\text{C}$ and potassium *tert*-butoxide (46.1 mg, 411 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature 2-(4-formyl-2-((diethylamino)methyl)phenyl)-1,3-dioxolane (**94**) (95.2 mg, 362 μmol , 2.20 eq.)

was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the mixture was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 80 : 19 : 1) to yield the product **95** as a yellow oil (131 mg, 118 μmol , 72 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 7.58 - 7.45 (m, 8H), 7.16 - 7.13 (m, 4H), 6.30 (s, 2H), 4.14 - 4.04 (m, 12H), 3.70 (s, 4H), 2.55 (bs, 8H), 1.87 (m, 4H), 1.56 (m, 4H), 1.39 - 1.37 (m, 8H), 1.06 (m, 12H), 0.92 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 151.3, 138.7, 135.4, 131.0, 128.6, 127.7, 127.1, 126.4, 124.8, 124.1, 110.9, 101.2, 69.7, 65.3, 54.7, 47.1, 31.8, 29.6, 26.1, 22.8, 14.2, 11.7.

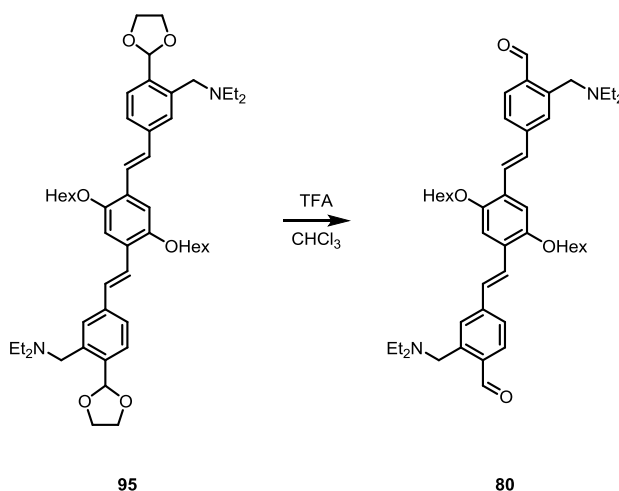
IR (cm^{-1}): 2929, 2870, 1605, 1385, 1203, 1065, 947, 848, 818, 710.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{50}\text{H}_{73}\text{N}_2\text{O}_6]^+$, calc.: 797.5463, found: 797.5430.

Elementary analysis (%): calc.: C 75.34, H 9.10, N 3.51, O 12.04; found: C 75.19, H 9.73, N 3.51.

mp: 96 $^\circ\text{C}$.

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylamino)methyl)benzaldehyde) (**80**)



A defined amount of the protected aldehyde **95** (5.00 mg, 6.06 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 0.50 mL chloroform and trifluoroacetic acid (5.95 mg, 60.5 μmol , 5.00 eq.) was added. The solution was stirred at room temperature for 15 h. Progress of the reaction was monitored by UPLC-MS. The solution was used for spectroscopic or NMR measurements (with CDCl_3 instead of CHCl_3) without further purification due to the instability of the product **80**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 9.94 (s, 2H), 7.96 - 7.91 (m, 4H), 7.74 - 7.66 (m, 4H), 7.21 - 7.16 (m, 4H), 4.57 - 4.55 (m, 4H), 3.95 (m, 4H), 3.33 (bs, 8H), 1.88 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.44 - 1.38 (m, 20H), 0.91 (m, 6H).

Spectrum contained ethylene glycol from the deprotection reaction.

$^{13}\text{C-NMR}$: Due to the low stability of the product it was not possible to obtain a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, calc.: 709.4939, found: 709.4950.

(For mass spectrometry measurement the solvent was evaporated and the residue was measured immediately.)

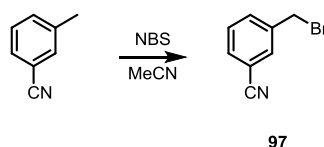
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 422 nm (DCM, deprot. with 10.0 eq. TEA), 443 nm (DCM, prot. with 5.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 516 nm (DCM, deprot. with 10.0 eq. TEA), 542 nm (DCM, prot. with 5.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$ = 2.0 ns (DCM, deprot. with 10.0 eq. TEA), 1.9 ns (DCM, prot. with 5.00 eq. TFA).

QY = 11 ± 2 % (DCM, deprot. with 10.0 eq. TEA), 31 ± 2 % (DCM, prot. with 5.00 eq. TFA).

Synthesis of 3-(bromomethyl)benzonitrile (**97**)

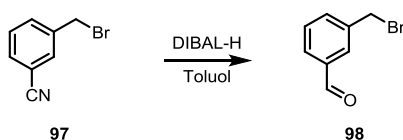


3-Methylbenzonitrile (10.0 g, 85.4 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (16.7 g, 93.3 mmol, 1.10 eq.) were dissolved in 100 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 1.5 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude product was filtered through a plug of silica gel (PE : EA 9 : 1) to yield **97** as a colourless solid in a 9 : 1 mixture (determined by $^1\text{H-NMR}$) with the reactant (mixture: 16.6 g; product: ca. 14.9 g, 76.4 mmol, 90 %). The product was used for the next step without further purification. Analytical data were in accordance with literature.^[93]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.69 (s, 1H), 7.64 - 7.58 (m, 2H), 7.49 - 7.47 (m, 1H), 4.47 (s, 2H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_8\text{H}_6^{79}\text{BrN}]^+$, calc.: 195.0, found: 195.0.

Synthesis of 3-(bromomethyl)benzaldehyde (**98**)



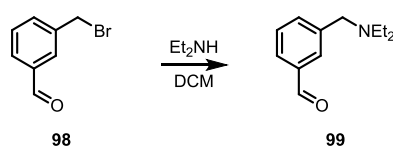
Under a nitrogen atmosphere 3-(Bromomethyl)benzo-nitrile (**97**) (2.00 g, 10.2 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 40.0 mL dry toluene and the solution was cooled to 0 °C. Then a 1.00 M solution of diisobutylaluminium hydrid in cyclohexane (12.2 mL, 12.2 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise within 10 min. The suspension was stirred at 0 °C for 1 h. Then the

mixture was allowed to warm to room temperature and poured onto a silica column. The product was flashed through the column (PE : EA 1 : 1) to yield the desired compound as a light yellow oil (1.81 g, 9.10 mmol, 89 %). Analytical data were in accordance with literature.^[94]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 10.02 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.55 – 7.50 (m, 1H), 4.54 (s, 2H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₈H₇⁷⁹BrO]⁺, calc.: 198.0, found: 198.0.

Synthesis of 3-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (**99**)

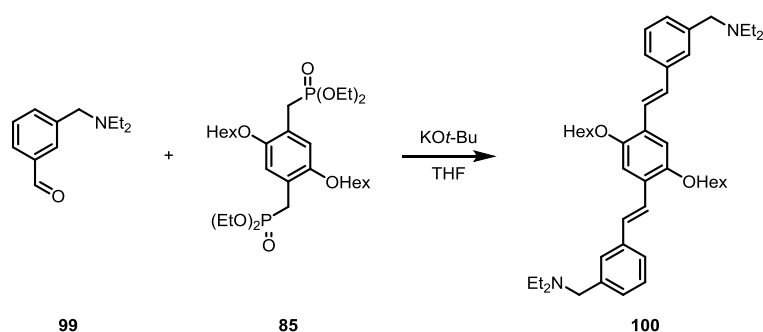


3-(Bromomethyl)benzaldehyde (**98**) (983 mg, 4.94 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 30.0 mL DCM and diethylamine (1.08 g, 14.8 mmol, 3.00 eq.) was added. After stirring at room temperature for 15 min the solvent was evaporated and the crude product was chromatographed by a short column (SiO₂, gradient PE : EA : TEA 90 : 10 : 0 to 90 : 9 : 1) to yield the product **99** as a light yellow oil (657 mg, 3.44 mmol, 70 %). Analytical data were in accordance with literature.^[95]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 10.02 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.63 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 1H), 3.63 (s, 2H), 2.53 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₂H₁₇NO]⁺, calc.: 191.1, found: 191.1.

Synthesis of *N,N'*-((((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(3,1-phenylene))bis(methylene))bis(*N*-ethylethanamine) (**100**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (200 mg, 346 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 2.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (97.0 mg, 864 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature 3-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (**99**) (145 mg, 760 μmol , 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by double column chromatography (SiO_2 , 1. column: PE : DCM : TEA 96 : 3 : 1, 2. column: PE : DCM : EA 87 : 10 : 3) to yield the product **100** as a yellow wax (146 mg, 224 μmol , 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 600 MHz, δ , ppm): 7.58 - 7.55 (m, 4H), 7.43 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.33 - 7.28 (m, 6H), 7.23 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.10 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 3.57 (s, 4H), 2.53 - 2.51 (m, 8H), 1.88 - 1.85 (m, 4H), 1.60 - 1.58 (m, 4H), 1.41 - 1.40 (m, 8H), 1.04 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H), 0.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6 , 150 MHz, δ , ppm): 151.9, 141.9, 138.8, 129.7, 129.2, 128.6, 127.5, 127.4, 125.5, 123.9, 111.2, 69.8, 58.4, 47.5, 32.4, 30.3, 26.8, 23.4, 14.4, 12.4.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, calc.: 652.4962, found: 652.4970.

Elem. analysis (%): calc.: C 80.93, H 9.88, N 4.29, O 4.90; found: C 80.53, H 9.86, N 4.05.

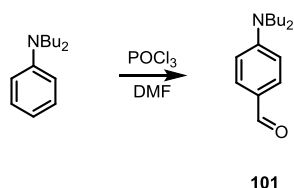
$\lambda_{\text{max,abs}} = 390$ nm (DCM), 392 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}} = 451$ nm (DCM), 454 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 2.1$ ns (DCM), 2.0 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 64 ± 2 % (DCM), 62 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4-(*N,N*-dibutylamino)benzaldehyde (**101**)



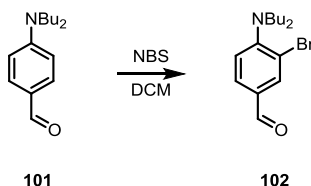
Under a nitrogen atmosphere dibutylaniline (3.00 g, 14.6 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 20.0 mL dry DMF. After phosphoryl chloride (3.36 g, 21.9 mmol, 1.50 eq.) had been added

dropwise within 3 min, the solution was stirred at 60 °C for 18 h. The reaction was quenched with water and extracted with diethyl ether. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield 4-(dibutylamino)benzaldehyde (**101**) as a colourless oil (3.26 g, 14.0 mmol, 96 %). Analytical data were in accordance with literature.^[96]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 9.70 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.65 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.35 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.65 – 1.55 (m, 4H), 1.44 – 1.31 (m, 4H), 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₅H₂₃NO]⁺, calc.: 233.2, found: 233.2.

Synthesis of 3-bromo-4-(*N,N*-dibutylamino)benzaldehyde (**102**)



4-(Dibutylamino)benzaldehyde (**101**) (1.18 g, 5.06 mmol, 1.00 eq.) dissolved in 70.0 mL DCM. The mixture was cooled to 0 °C and *N*-bromosuccinimide (899 mg, 5.06 mmol, 1.00 eq.) was added. The solution was stirred at this temperature for 1 h and was then allowed to warm to room temperature. After evaporation of the solvent the mixture was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield the product as a colourless oil (1.22 g, 3.92 mmol, 77 %).

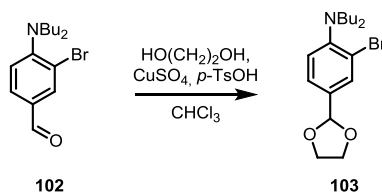
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 9.80 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.70 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.52 - 1.45 (m, 4H), 1.33 - 1.24 (m, 4H), 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 189.7, 155.6, 136.2, 131.3, 129.2, 122.5, 119.1, 52.1, 29.4, 20.3, 14.0.

IR (cm⁻¹): 2955, 2929, 2871, 1682, 1589, 1524, 1464, 1406, 1366, 1288, 1167, 926, 814, 741.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₅H₂₂⁷⁹BrNO]⁺, calc.: 311.0879, found: 311.0887.

Synthesis of 2-bromo-*N,N*-dibutyl-4-(1,3-dioxolan-2-yl)aniline (**103**)



3-Bromo-4-(dibutylamino)benzaldehyde (**102**) (1.00 g, 3.20 mmol, 1.00 eq.) and ethylene glycol (994 mg, 16.0 mmol, 5.00 eq.) were dissolved in 50.0 mL chloroform. Then *para*-toluenesulfonic acid (27.6 mg, 160 μmol , 0.05 eq.) and copper(II) sulfate (2.55 g, 16.0 mmol, 5.00 eq.) were added and the suspension was stirred at 70 °C for 18 h. After cooling to room temperature the precipitate was filtered off and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 98 : 1 : 1) to yield **103** as a colourless oil (844 mg, 2.36 mmol, 74 %).

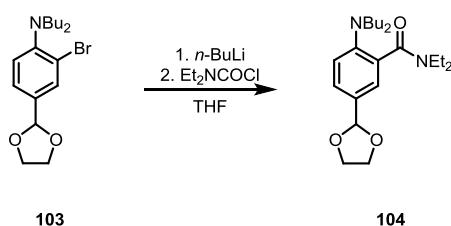
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ , ppm): 7.68 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J = 8.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.12 (m, 2H), 4.10 (m, 2H), 3.03 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.45 - 1.38 (m, 4H), 1.32 - 1.23 (m, 4H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ , ppm): 150.7, 133.8, 132.0, 125.9, 123.9, 122.0, 103.0, 65.4, 53.1, 29.3, 20.4, 14.0.

IR (cm⁻¹): 2956, 2930, 2871, 1684, 1525, 1459, 1366, 1284, 1189, 1168, 1109, 1038, 814.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₇H₂₆⁸¹BrNO]⁺, calc.: 357.1121, found: 357.1148.

Synthesis of 2-(dibutylamino)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-*N,N*-diethylbenzamide (**104**)



Under an argon atmosphere a solution of **103** (650 mg, 1.82 mmol, 1.00 eq.) in 10.0 mL dry THF was cooled to -78 °C. To this was added a 2.50 M solution of *n*-butyllithium in hexane (1.09 mL, 2.74 mmol, 1.50 eq.) and the mixture was stirred at this temperature for 3 min. Then the phenyllithium species was quenched with diethylcarbonyl chloride (722 mg, 3.65 mmol, 2.00 eq.). The solution was allowed to warm to room temperature and extracted with water and DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **104** as a colourless oil (246 mg, 653 μmol , 33 %). The ¹H-NMR spectrum showed some impurities, the substance was used for the next step without further purification.

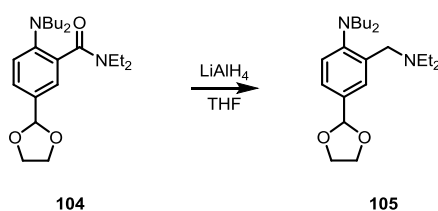
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 7.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 4.08 - 4.06 (m, 2H), 3.97 (m, 2H), 3.26 - 3.01 (m, 8H), 1.39 (m, 4H), 1.24 - 1.19 (m, 7H), 0.94 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.84 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, δ, ppm): 171.0, 148.8, 131.4, 130.4, 127.1, 119.7, 103.6, 65.4, 65.2, 52.5, 42.7, 38.8, 29.2, 20.4, 14.1, 12.8.

IR (cm⁻¹): 2957, 2931, 2871, 1682, 1614, 1458, 1428, 1377, 1275, 1173, 1085, 999, 770.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₂H₃₆N₂O₃]⁺, calc.: 376.2720, found: 376.2732.

Synthesis of *N,N*-dibutyl-2-((diethylamino)methyl)-4-(1,3-dioxolan-2-yl)aniline (105)



Under a nitrogen atmosphere **104** (130 mg, 345 μmol, 1.00 eq.) was dissolved in 5.00 mL dry THF and lithium aluminium hydride (26.2 mg, 691 μmol, 2.00 eq.) was added and the suspension was stirred at 80 °C for 2.5 h. The progress was monitored by GC-MS. The reaction was quenched with water and extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 94 : 5 : 1) to yield **105** as a colourless oil (90.0 mg, 248 μmol, 72 %). The ¹³C-NMR spectrum showed some impurities, the substance was used for the next step without further purification.

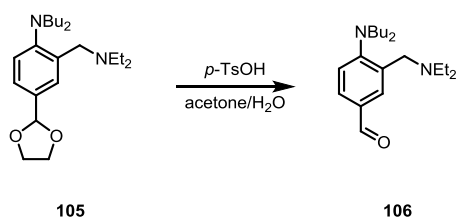
¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 7.73 (bs, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 5.77 (s, 1H), 4.18 - 4.15 (m, 2H), 4.03 - 4.01 (m, 2H), 3.62 (bs, 2H), 2.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 2.51 (bs, 4H), 1.38 - 1.33 (m, 4H), 1.25 - 1.21 (m, 4H), 1.02 (m, 6H), 0.84 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ, ppm): 151.5, 132.2, 128.4, 124.4, 122.2, 120.6, 65.5, 54.2, 47.4, 29.8, 29.3, 20.6, 14.1, 12.1.

IR (cm⁻¹): 2974, 1698, 1362, 1216, 1179, 1146, 951, 911, 606, 537, 499.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₂₂H₃₈⁷⁹BrN₂O₂]⁺, calc.: 362.2928, found: 362.2906.

Synthesis of 4-(dibutylamino)-3-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (106)



To a solution of **105** (90.0 mg, 248 μmol , 1.00 eq.) in 15.0 mL acetone and 5.00 mL water was added *para*-toluenesulfonic acid (4.27 mg, 24.8 μmol , 0.10 eq.) The mixture was stirred at room temperature for 1 h. The solution was extracted with DCM, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 98 : 1 : 1) to yield **106** as a colourless oil (62.0 mg, 195 μmol , 78 %).

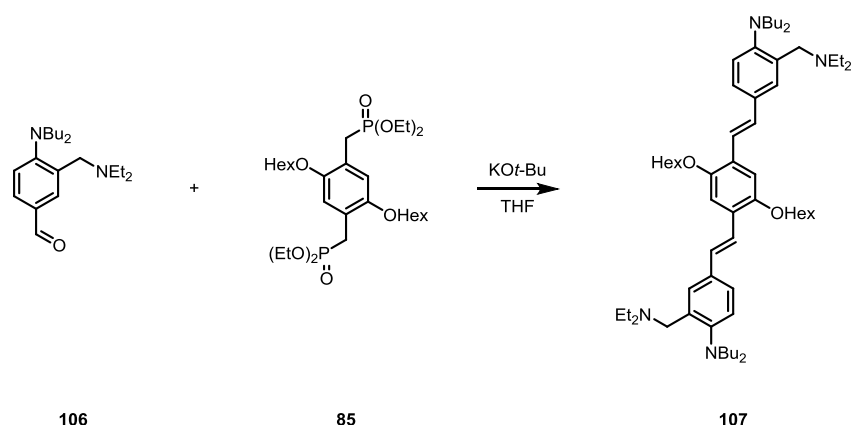
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 9.91 (s, 1H), 8.18 (bs, 1H), 7.68 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.58 (bs, 2H), 3.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.54 - 2.52 (m, 4H), 1.47 - 1.40 (m, 4H), 1.31 - 1.22 (m, 4H), 1.03 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.87 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 191.9, 156.6, 135.7, 133.4, 130.9, 127.5, 121.2, 53.1, 47.5, 29.8, 29.4, 20.5, 14.0, 12.1.

IR (cm^{-1}): 2958, 2930, 2871, 2806, 1687, 1597, 1464, 1376, 1278, 1212, 1168, 1094, 828, 791.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}]^+$, calc.: 318.2666, found: 318.2642.

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutyl-2-((diethylamino)methyl)aniline) (**107**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (35.0 mg, 60.5 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 2.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 $^\circ\text{C}$ and potassium *tert*-butoxide (16.9 mg, 151 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature 4-(dibutylamino)-3-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (**106**) (42.4 mg, 133 μmol , 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was

quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO₂, PE : DCM : TEA 97 : 2 : 1) to yield the product **107** as a yellow wax (33.0 mg, 36.3 μmol, 60 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 7.77 (s, 2H), 7.46 - 7.39 (m, 4H), 7.14 - 7.09 (m, 6H), 4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 3.63 (s, 4H), 2.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H), 2.5 (q, *J* = 7.2 Hz, 8H), 1.89 - 1.86 (m, 4H), 1.58 - 1.55 (m, 4H), 1.41 - 1.39 (m, 16H), 1.30 - 1.26 (m, 8H), 1.07 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H), 0.93 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, δ, ppm): 151.1, 150.1, 137.0, 133.0, 128.9, 128.5, 127.1, 124.1, 122.2, 121.8, 110.5, 69.7, 54.3, 52.5, 47.5, 31.8, 29.7, 29.5, 26.1, 22.8, 20.7, 14.2, 14.1, 12.2.

IR (cm⁻¹): 2956, 2929, 2860, 1497, 1457, 1420, 1378, 1201, 964.

HR-MS (ESI pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₆₀H₉₉N₄O₂]⁺, calc.: 907.7763, found: 907.7763.

Elementary analysis (%): calc.: C 79.41, H 10.89, N 6.17, O 3.53; found: C 78.79, H 10.77, N 5.70.

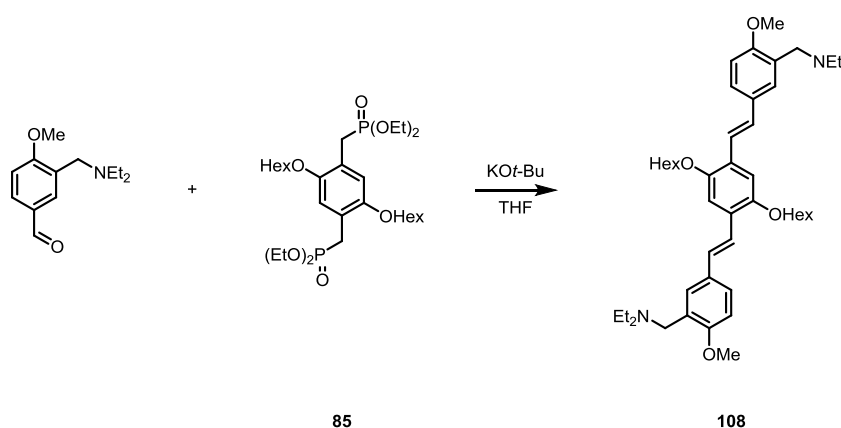
λ_{max,abs} = 405 nm (DCM), 404 nm (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

λ_{max,em} = 506 nm (DCM), 466 nm (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

t_{1/2,delayed} = 1.8 ns (DCM), 1.8 ns (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

QY = 75 ± 2 % (DCM), 77 ± 2 % (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

Synthesis of *N,N'*-((((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(6-methoxy-3,1-phenylene))bis(methylene))bis(*N*-ethylethanamine) (**108**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (35.0 mg, 60.5 μmol, 1.00 eq.) was dissolved in 2.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (16.9 mg, 151 μmol, 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature 4-(methoxy)-3-((diethylamino)methyl)benzaldehyde (42.4 mg, 133 μmol, 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with

water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : DCM : TEA 97 : 2 : 1) to yield the product **108** as a yellow solid (33.0 mg, 36.3 μmol , 60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 7.63 (s, 2H), 7.42 - 7.37 (m, 4H), 7.14 - 7.10 (m, 4H), 6.85 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.85 (s, 6H), 3.65 (s, 4H), 2.62 (q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 1.92 - 1.85 (m, 4H), 1.61 - 1.54 (m, 4H), 1.43 - 1.39 (m, 8H), 1.12 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H), 0.95 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 157.5, 151.0, 130.6, 128.6, 128.5, 128.2, 127.0, 125.8, 121.3, 110.54, 110.50, 69.7, 55.6, 51.0, 47.3, 31.7, 29.6, 26.0, 22.7, 14.1, 11.9.

IR (cm^{-1}): 2962, 2916, 2794, 1604, 1501, 1463, 1422, 1290, 1242, 1199, 1111, 1038, 954, 840, 800, 759, 719, 601, 505.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, calc.: 713.5252, found: 713.5252.

mp: 92 °C.

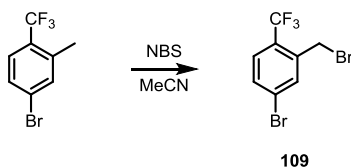
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 397 nm (DCM), 396 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 448 nm (DCM), 450 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$ = 1.4 ns (DCM), 1.6 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 80 \pm 2 % (DCM), 76 \pm 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4-bromo-2-(bromomethyl)-1-(trifluoromethyl)benzene (**109**)

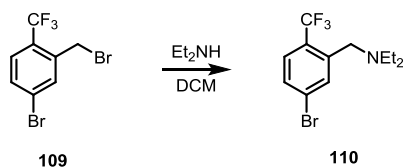


4-Bromo-2-methyl-1-(trifluoromethyl)benzene (900 mg, 3.77 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (737 mg, 4.14 mmol, 1.10 eq.) were dissolved in 60.0 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 1 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude product was filtered through a short column (SiO_2 , PE : DCM 1 : 1) to yield **109** as a colourless solid (1.94 g, 3.76 mmol, 99 %). The product was used for the next step without further purification.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ , ppm): 7.75 (s, 1H), 7.55 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.57 (s, 2H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_8\text{H}_5^{79}\text{Br}^{81}\text{BrF}_3]^+$, calc.: 317.9, found: 317.9.

Synthesis of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)-1-(trifluoromethyl)benzene (**110**)



4-Bromo-2-(bromomethyl)-1-(trifluoromethyl)benzene (**109**) (1.19 mg, 3.74 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 50.0 mL DCM and diethylamine (819 mg, 11.2 mmol, 3.00 eq.) was added. After stirring at room temperature for 30 min the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : TEA 99 : 1) to yield the product **110** as a colourless oil (657 mg, 2.12 mmol, 57 %).

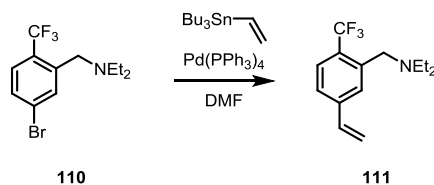
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 8.12 (s, 1H), 7.44 (m, 2H), 3.69 (s, 2H), 2.55 (q, *J* = 8.2 Hz, 4H), 1.04 (t, *J* = 8.2 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 142.9, 133.2, 129.7, 127.2 (q, ¹*J*_{C-F} = 5.9 Hz), 127.0, 125.8, 123.1, 53.3 (d, *J*_{C-F} = 1.9 Hz), 47.7, 12.2.

IR (cm⁻¹): 2970, 1596, 1402, 1308, 1162, 1116, 1037, 822, 596, 424.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₂H₁₅⁸¹BrF₃N]⁺, calc.: 311.0314, found: 311.0331.

Synthesis of 2-((diethylamino)methyl)-1-(trifluoromethyl)-4-vinylbenzene (**111**)



Under a nitrogen atmosphere **110** (300 mg, 967 μmol, 1.00 eq.) and tri-*n*-butyl(vinyl)stannane (368 mg, 1.16 mmol, 1.20 eq.) were dissolved in 10.0 mL dry DMF. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (55.9 mg, 48.4 μmol, 0.05 eq.) was added and the suspension was stirred at 100 °C for 15 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : TEA 99 : 1) to yield **111** as a colourless oil (174 mg, 676 μmol, 70 %).

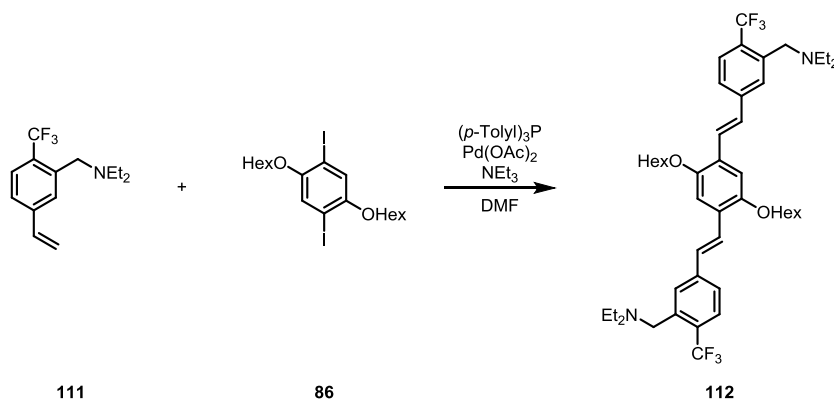
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 7.95 (s, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J* = 10.8 Hz, 1H), 5.87 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.37 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 3.72 (s, 2H), 2.56 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, δ, ppm): 140.7, 136.1, 127.9, 125.8 (q, ¹*J*_{C-F} = 5.8 Hz), 125.7, 123.7, 116.1, 53.4 (d, *J*_{C-F} = 1.9 Hz), 47.4, 12.1.

IR (cm⁻¹): 2970, 2934, 2806, 1611, 1310, 1115, 1038, 988, 914, 836, 722, 582, 542.

HR-MS (EI pos., m/z): $[M]^+ = [C_{14}H_{18}F_3N]^+$, calc.: 257.1386, found: 257.1415.

Synthesis of *N,N'*-(((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(6-(trifluoromethyl)-3,1-phenylene))bis(methylene))bis(*N*-ethylethanamine) (112)



Under a nitrogen atmosphere the diiodide **86** (80.0 mg, 151 μ mol, 1.00 eq.) and **111** (85.4 mg, 332 μ mol, 2.20 eq.) were dissolved in 8.00 mL dry DMF and 1.00 mL dry triethylamine. The solution was degassed by bubbling nitrogen through for 10 min. Then tri(*para*-tolyl)phosphine (9.18 mg, 30.2 μ mol, 0.20 eq.) and palladium(II) acetate (3.39 mg, 15.1 μ mol, 0.10 eq.) were added and the suspension was stirred at 100 °C for 15 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : TEA 99 : 1) to yield **112** as a yellow solid (49.0 mg, 62.1 μ mol, 41 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz, δ , ppm): 8.04 (bs, 2H), 7.61 - 7.58 (m, 4H), 7.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.19 - 7.16 (m, 4H), 4.08 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.73 (s, 4H), 2.60 - 2.58 (m, 8H), 1.90 - 1.88 (m, 4H), 1.57 - 1.55 (m, 4H), 1.41 - 1.37 (m, 8H), 1.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 0.93 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz, δ , ppm): 151.4, 141.3, 140.5, 128.9, 128.4, 128.0, 127.0, 126.1 (q, $^1J_{C-F} = 5.8$ Hz), 125.6, 123.9, 110.6, 69.6, 53.5, 47.6, 31.8, 29.6, 26.1, 22.8, 14.2, 12.3.

IR (cm^{-1}): 2966, 2936, 1606, 1494, 1471, 1420, 1309, 1201, 1143, 1110, 1037, 964, 845, 815, 724, 602.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[M+H]^+ = [C_{46}H_{63}F_6N_2O_2]^+$, calc.: 789.4788, found: 789.4820.

Elementary analysis (%): calc.: C 70.03, H 7.92, N 3.55, O 4.06, F 14.45; found: C 69.61, H 8.10, N 3.29, F could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 79 °C.

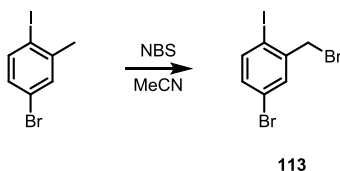
$\lambda_{max,abs} = 397$ nm (DCM), 406 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{max,em} = 460$ nm (DCM), 472 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,delayed} = 1.7$ ns (DCM), 1.9 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 66 ± 2 % (DCM), 62 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4-bromo-2-(bromomethyl)-1-iodobenzene (**113**)

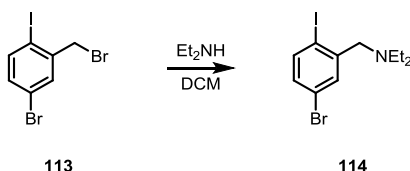


4-Bromo-2-methyl-1-iodobenzene (5.00 g, 16.8 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (3.90 g, 21.9 mmol, 1.30 eq.) were dissolved in 100 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 2 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE) to yield **113** as a colourless solid (4.76 g, 12.7 mmol, 75 %). Analytical data were in accordance with literature.^[97]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.52 (d, 2H).

MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₇H₅⁷⁹Br⁸¹Br]⁺, calc.: 375.8, found: 375.8.

Synthesis of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)-1-iodobenzene (**114**)



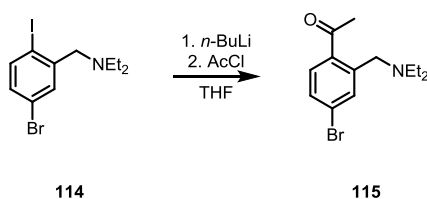
4-Bromo-2-(bromomethyl)-1-iodobenzene (**113**) (4.76 g, 12.7 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 50.0 mL DCM and diethylamine (2.78 g, 38.0 mmol, 3.00 eq.) was added. After stirring at room temperature for 30 min the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : TEA 99 : 1) to yield the product **114** as a light brown oil (4.47 g, 12.1 mmol, 96 %). The ¹H-NMR spectrum showed some impurities, the substance was used for the next step without further purification.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.69 (bs, 1H), 7.63 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.51 (s, 2H), 2.57 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

IR (cm⁻¹): 2966, 2930, 2803, 1449, 1380, 1293, 1236, 1203, 1080, 1008, 856, 804, 417.

HR-MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₁₁H₁₅⁷⁹BrIN]⁺, calc.: 366.9427, found: 366.9432.

Synthesis of 1-(4-bromo-2-((diethylamino)methyl)phenyl)ethan-1-one (**115**)



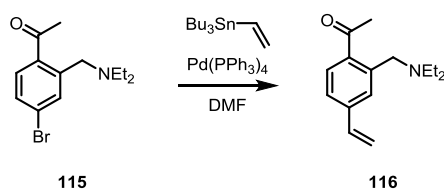
Under an argon atmosphere a solution of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)-1-iodobenzene (**114**) (1.00 g, 2.72 mmol, 1.00 eq.) in 150 mL dry THF was cooled to -78 °C. Then a 2.50 M solution of *n*-butyllithium (1.30 mL, 3.26 mmol, 1.20 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at this temperature for 2 min. After adding acetyl chloride (1.07 g, 13.6 mmol, 5.00 eq.) the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the mixture was extracted with DCM. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : TEA 98 : 2) to yield the product as a colourless oil (210 mg, 739 μmol, 27 %). The ¹H-NMR spectrum showed some impurities, the substance was used for the next step without further purification.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.70 (bs, 1H), 7.43 – 7.40 (m, 1H), 7.31 - 7.29 (m, 1H), 3.68 (s, 2H), 2.50 – 2.46 (m, 7H), 0.96 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H).

IR (cm⁻¹): 2967, 2932, 2804, 1742, 1686, 1585, 1556, 1455, 1354, 1259, 1231, 1198, 1089, 1060, 957, 883, 861, 818, 779, 568, 432.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₃H₁₈⁷⁹BrNO]⁺, calc.: 283.0566, found: 283.0553.

Synthesis of 1-(2-((diethylamino)methyl)-4-vinylphenyl)ethan-1-one (**116**)



Under a nitrogen atmosphere **115** (200 mg, 703 μmol, 1.00 eq.) and tri-*n*-butyl(vinyl)stannane (268 mg, 844 μmol, 1.20 eq.) were dissolved in 5.00 mL dry DMF. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (40.7 mg, 35.2 μmol, 0.05 eq.) was added and the suspension was stirred at 100 °C for 15 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 94 : 5 : 1) to yield **116** as a colourless oil (140 mg, 605 μmol, 86 %).

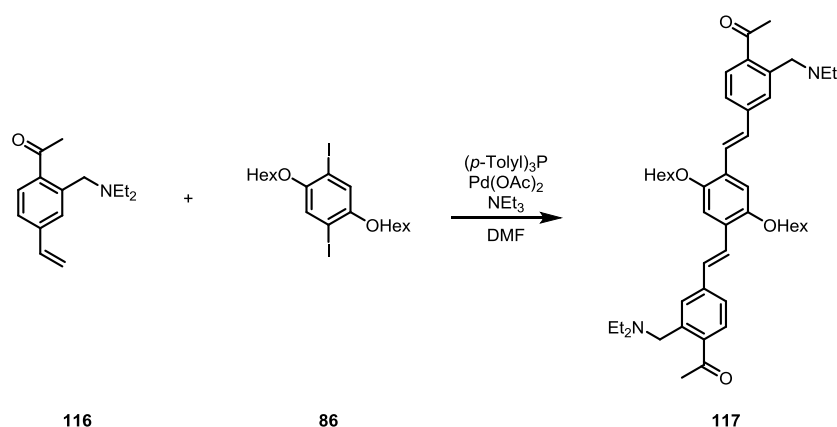
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.54 (bs, 1H), 7.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.33 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.74 (dd, *J* = 17.7 Hz, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.84 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 5.34 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 3.75 (s, 2H), 2.53 - 2.49 (m, 7H), 0.99 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ , ppm): 203.1, 140.6, 139.7, 139.4, 136.4, 127.9, 127.6, 124.3, 115.5, 56.2, 46.4, 30.1, 11.3.

IR (cm^{-1}): 2967, 2931, 2803, 1682, 1604, 1454, 1353, 1263, 1243, 1120, 1167, 1062, 989, 964, 910, 832, 780, 670, 571.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{15}\text{H}_{21}^{79}\text{BrNO}]^+$, calc.: 231.1618, found: 231.1616.

Synthesis of 1,1'-(((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylamino)methyl)-4,1-phenylene))bis(ethan-1-one) (117)



Under a nitrogen atmosphere the diiodide **86** (70.0 mg, 132 μmol , 1.00 eq.) and **116** (67.2 mg, 290 μmol , 2.20 eq.) were dissolved in 2.00 mL dry DMF and 0.50 mL dry triethylamine. The solution was degassed by bubbling nitrogen through for 10 min. Then tri(*para*-tolyl)phosphine (8.04 mg, 26.4 μmol , 0.20 eq.) and palladium(II) acetate (2.96 mg, 13.2 μmol , 0.10 eq.) were added and the suspension was stirred at 100 °C for 18 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by double column chromatography (SiO_2 , 1. column: gradient PE : EA : TEA 98 : 1 : 1 to 90 : 9 : 1; 2. column: PE : acetone : TEA 90 : 9 : 1) to yield **117** as a yellow oil (57.0 mg, 77.3 μmol , 59 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 7.68 (bs, 2H), 7.58 - 7.55 (m, 2H), 7.49 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.16 - 7.14 (m, 4H), 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.79 (s, 4H), 2.54 - 2.51 (m, 14H), 1.90 - 1.86 (m, 4H), 1.58 - 1.53 (m, 4H), 1.41 - 1.36 (m, 8H), 1.00 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 202.7, 151.3, 140.8, 140.0, 138.7, 128.4, 128.2, 128.0, 126.9, 125.2, 124.4, 110.6, 69.6, 56.1, 46.4, 31.7, 30.0, 29.5, 26.1, 22.8, 14.2, 11.4.

IR (cm^{-1}): 2925, 2854, 2362, 2683, 2599, 2467, 1421, 1353, 1261, 1202, 967, 472, 418.

HR-MS (DART pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{48}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_4]^+$, calc.: 737.5252, found: 737.5256.

mp: 68 °C.

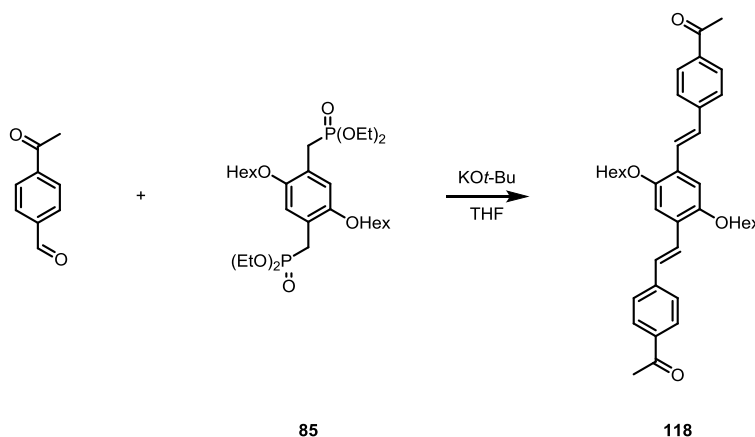
$\lambda_{\text{max,abs}} = 408 \text{ nm}$ (DCM), 435 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}} = 477 \text{ nm}$ (DCM), 529 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 2.0 \text{ ns}$ (DCM), 2.0 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = $7 \pm 2 \%$ (DCM), $32 \pm 2 \%$ (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 1,1'-(((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(ethan-1-one) (**118**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (100 mg, 165 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 10.0 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (55.5 mg, 495 μmol , 3.00 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature 4-acetylbenzaldehyde (61.1 mg, 412 μmol , 2.50 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : DCM : TEA 90 : 9 : 1) to yield the product **118** as a yellow solid (50.0 mg, 84.0 μmol , 51 %). Analytical data were in accordance with literature.^[91]

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ , ppm): 7.96 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.62 - 7.59 (m, 6H), 7.20 - 7.14 (m, 4H), 4.08 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H), 2.61 (s, 6H), 1.91 - 1.87 (m, 4H), 1.57 - 1.55 (m, 4H), 1.42 - 1.40 (m, 8H), 0.93 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, δ , ppm): 197.8, 151.6, 136.1, 129.2, 128.6, 128.2, 127.2, 126.8, 126.5, 111.0, 70.9, 31.9, 30.0, 29.7, 26.8, 23.0, 14.4.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_4]^+$, calc.: 566.3391, found: 566.3370.

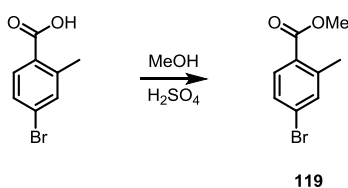
$\lambda_{\text{max,abs}} = 417 \text{ nm}$ (DCM), 416 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}} = 506 \text{ nm}$ (DCM), 508 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$: The fluorescence lifetimes could not be measured due to unavailability of the instrument.

QY = $37 \pm 2 \%$ (DCM), $34 \pm 2 \%$ (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of methyl 4-bromo-2-methylbenzoate (**119**)

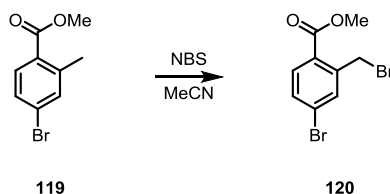


4-Bromo-2-methylbenzoic acid (5.00 g, 23.3 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 100 mL methanol. After adding conc. sulfuric acid (456 mg, 4.65 mmol, 0.20 eq.) the mixture was refluxed for 3 h. After cooling to room temperature the solution was extracted with water and DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 9 : 1) to yield methyl 4-bromo-2-methylbenzoate (**119**) as a colourless oil (4.94 g, 21.6 mmol, 93 %).^[98] Analytical data were in accordance with literature.^[98]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.41 - 7.36 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.58 (s, 3H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_9\text{H}_9\text{O}^{79}\text{BrO}_2]^+$, calc.: 228.0, found: 228.0.

Synthesis of methyl 4-bromo-2-(bromomethyl)benzoate (**120**)

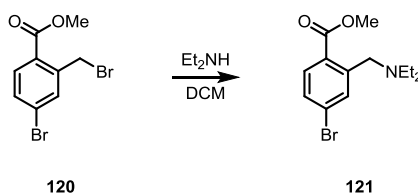


Methyl 4-bromo-2-methylbenzoate (**119**) (2.00 g, 8.73 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (1.71 g, 9.60 mmol, 1.10 eq.) were dissolved in 50.0 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 1 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : DCM 1 : 1) to yield **120** as a colourless solid (2.55 g, 8.28 mmol, 95 %).^[98] Analytical data were in accordance with literature.^[98]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H), 4.89 (s, 2H), 3.93 (s, 3H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_9\text{H}_8^{79}\text{Br}^{81}\text{BrO}_2]^+$, calc.: 307.9, found: 307.9.

Synthesis of methyl 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)benzoate (**121**)



Methyl 4-bromo-2-(bromomethyl)benzoate (**120**) (1.00 g, 3.25 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 25.0 mL DCM and diethylamine (475 mg, 6.49 mmol, 2.00 eq.) was added. After stirring at room temperature for 60 min the solvent was evaporated and the crude product was filtered through a plug of Celite to yield the product **121** as a colourless oil (955 mg, 3.18 mmol, 98 %).

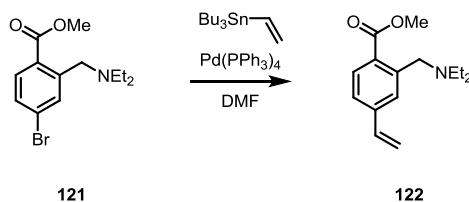
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 7.85 (bs, 1H), 7.61 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.83 (s, 2H), 2.52 – 2.50 (m, 4H), 1.00 (m, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 168.1, 144.9, 134.9, 132.7, 131.4, 129.6, 129.5, 55.7, 52.2, 47.2, 11.9.

IR (cm⁻¹): 2974, 1716, 1682, 1585, 1356, 1271, 1096, 871, 767, 675, 619.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₃H₁₈⁷⁹BrNO₂]⁺, calc.: 299.0515, found: 299.0527.

Synthesis of methyl methyl 2-((diethylamino)methyl)-4-vinylbenzoate (**122**)



Under a nitrogen atmosphere **121** (500 mg, 1.67 mmol, 1.00 eq.) and tri-*n*-butyl(vinyl)-stannane (634 mg, 2.00 mmol, 1.20 eq.) were dissolved in 20.0 mL dry DMF. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (96.2 mg, 83.3 μmol, 0.05 eq.) was added and the suspension was stirred at 100 °C for 3 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 1) to yield **122** as a colourless oil (306 mg, 1.24 μmol, 74 %). The reaction was performed twice to obtain about 600 mg of **122**.

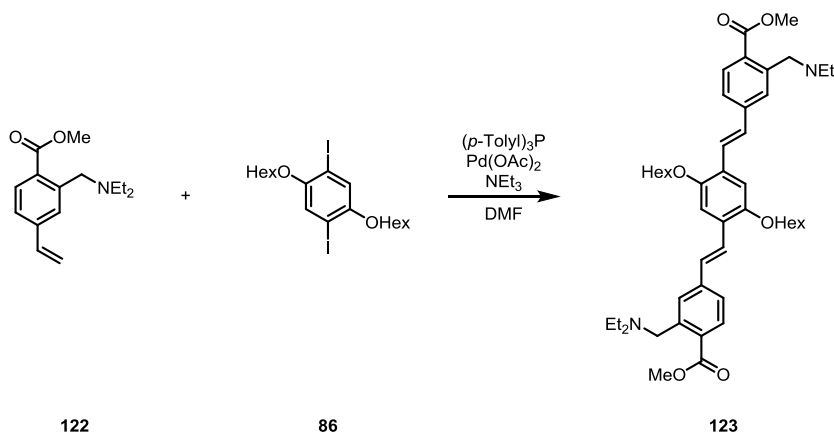
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.30 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.84 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.33 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 3.86 (m, 5H), 2.52 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.00 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, δ, ppm): 168.7, 140.4, 136.4, 130.2, 130.0, 127.7, 124.1, 115.9, 56.0, 52.0, 47.0, 11.8.

IR (cm⁻¹): 2967, 2932, 2804, 1717, 1605, 1433, 1266, 1134, 1081, 989, 913, 843, 784, 721, 434.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₅H₂₁⁷⁹BrNO₂]⁺, calc.: 247.1567, found: 247.1560.

Synthesis of dimethyl 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylamino)methyl)benzoate) (123)



Under a nitrogen atmosphere the diiodide **86** (540 mg, 1.02 mmol, 1.00 eq.) and **122** (529 mg, 2.14 mmol, 2.10 eq.) were dissolved in 40.0 mL dry DMF and 4.00 mL dry triethylamine. The solution was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri(*para*-tolyl)phosphine (62.0 mg, 204 μmol, 0.20 eq.) and palladium(II) acetate (22.9 mg, 102 μmol, 0.10 eq.) were added and the suspension was stirred at 100 °C for 15 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 94 : 5 : 1) to yield **123** as an orange solid (630 mg, 819 μmol, 80 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 7.78 - 7.76 (m, 4H), 7.60 - 7.57 (m, 2H), 7.45 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.19 - 7.14 (m, 4H), 4.07 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 3.92 - 3.86 (m, 10H), 2.58 (bs, 8H), 1.92 - 1.85 (m, 4H), 1.60 - 1.52 (m, 4H), 1.42 - 1.35 (m, 8H), 1.05 (m, 12H), 0.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 168.7, 151.5, 142.7, 141.1, 130.6, 129.3, 128.3, 127.1, 125.6, 124.2, 110.9, 69.7, 56.1, 52.0, 47.1, 31.8, 29.6, 26.1, 22.8, 14.2, 11.9.

IR (cm⁻¹): 2931, 2861, 1714, 1597, 1431, 1266, 1199, 1128, 1079, 1032, 968, 845, 774, 706.

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₄₈H₆₉N₂O₆]⁺, calc.: 769.5150, found: 769.5130.

Elementary analysis (%): calc.: C 74.96, H 8.91, N 3.64, O 12.48; found: C 74.86, H 9.21, N 3.62.

mp: 83 °C.

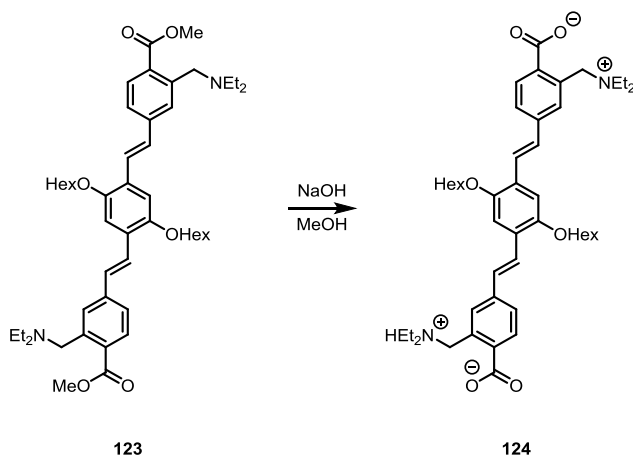
λ_{max,abs} = 409 nm (DCM), 429 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}} = 474 + 495 \text{ nm}$ (DCM), 522 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 2.1 \text{ ns}$ (DCM), 2.0 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = $27 \pm 2 \%$ (DCM), $72 \pm 2 \%$ (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylamino)methyl)benzoic acid) (**124**)



A solution of **123** (41.0 mg, 53.3 μmol , 1.00 eq.) and sodium hydroxide (10.7 mg, 267 μmol , 5.00 eq.) in 5.00 mL methanol was refluxed for 5 d. The reaction mixture was diluted with water, neutralised with hydrochloric acid and extracted with DCM. The crude product was filtered through a plug of Celite to yield **124** as a yellow solid (34.0 mg, 45.9 μmol , 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (methanol- d_4 , 600 MHz, δ , ppm): 8.17 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.76 - 7.73 (m, 4H), 7.65 - 7.62 (m, 2H), 7.37 - 7.34 (m, 2H), 7.25 (s, 2H), 4.96 (s, 8H), 4.59 (s, 4H), 4.10 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H), 1.92 - 1.87 (m, 4H), 1.61 - 1.56 (m, 4H), 1.42 - 1.40 (m, 20H), 0.97 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (methanol- d_4 , 150 MHz, δ , ppm): 211.7, 170.6, 152.7, 144.3, 133.9, 133.3, 133.2, 130.6, 128.4, 128.2, 127.9, 112.1, 70.4, 57.0, 48.2, 32.9, 30.6, 27.2, 23.8, 14.5, 9.1.

IR (cm^{-1}): 2930, 2858, 2360, 1682, 1599, 1558, 1456, 1377, 1272, 1206, 1014, 963, 772, 701, 418.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_6]^+$, calc.: 741.4837, found: 741.4800.

mp: 231 $^\circ\text{C}$ (decomposition).

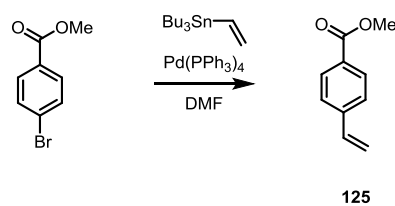
$\lambda_{\text{max,abs}} = 404 \text{ nm}$ (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 420 nm (DCM).

$\lambda_{\text{max,em}} = 472 \text{ nm}$ (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 519 nm (DCM).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 1.7 \text{ ns}$ (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 2.0 ns (DCM).

QY = $69 \pm 2 \%$ (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), $65 \pm 2 \%$ (DCM).

Synthesis of methyl 4-vinylbenzoate (**125**)

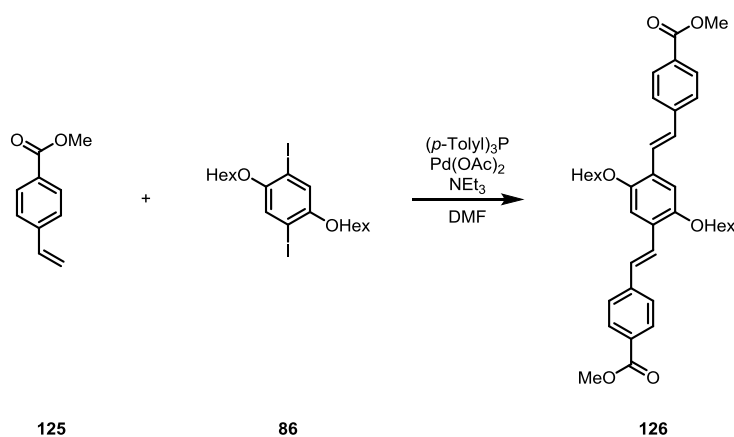


Under a nitrogen atmosphere methyl 4-bromobenzoate (500 mg, 2.33 mmol, 1.00 eq.) and tri-*n*-butyl(vinyl)stannane (811 mg, 2.56 mmol, 1.10 eq.) were dissolved in 15.0 mL dry DMF. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (134 mg, 116 μmol , 0.05 eq.) was added and the suspension was stirred at 100 °C for 18 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA 9 : 1) to yield methyl 4-vinylbenzoate (**125**) as a colourless oil (267 mg, 1.65 mmol, 71 %). Analytical data were in accordance with literature.^[99]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, δ , ppm): 7.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.75 (dd, $J = 17.6$ Hz, $J = 10.9$ Hz, 1H), 5.87 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 3.91 (s, 3H).

MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$, calc.: 162.1, found: 162.1.

Synthesis of dimethyl 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzoate (**126**)



Under a nitrogen atmosphere the diiodide **86** (380 mg, 717 μmol , 1.00 eq.) and **125** (256 mg, 1.58 mmol, 2.20 eq.) were dissolved in 15.0 mL dry DMF and 2.00 mL dry triethylamine. The solution was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri(*para*-tolyl)phosphine (43.6 mg, 143 μmol , 0.20 eq.) and palladium(II) acetate (16.1 mg, 71.7 μmol , 0.10 eq.) were added and the suspension was stirred at 80 °C for 15 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by

column chromatography (SiO₂, PE : EA 95 : 5) to yield **126** as a yellow solid (218 mg, 364 μmol, 51 %). Analytical data were in accordance with literature.^[100]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, δ, ppm): 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.59 - 7.56 (m, 6H), 7.18 - 7.12 (m, 4H), 4.06 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 3.92 (s, 6H), 1.91 - 1.85 (m, 4H), 1.58 - 1.52 (m, 4H), 1.41 - 1.36 (m, 8H), 0.93 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₃₈H₄₆O₆]⁺, calc.: 598.3289, found: 598.3300.

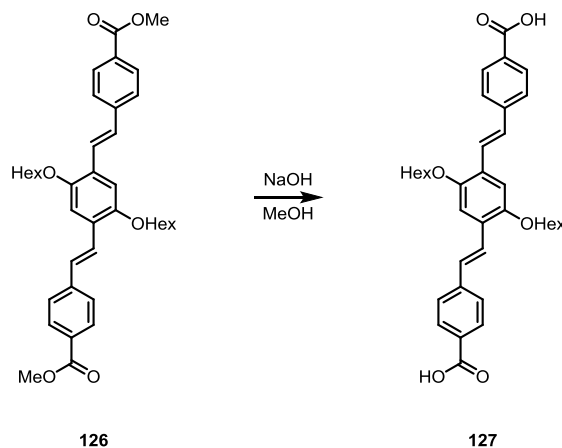
λ_{max,abs} = 407 nm (DCM), 407 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

λ_{max,em} = 475 nm (DCM), 476 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

t_{1/2,delayed} = 1.9 ns (DCM), 1.8 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 75 ± 2 % (DCM), 73 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzoic acid (**127**)



A solution of **126** (150 mg, 251 μmol, 1.00 eq.) and sodium hydroxide (50.1 mg, 1.25 mmol, 5.00 eq.) in 5.00 mL methanol was refluxed for 3 d. The precipitate was filtered off, refluxed in a 1 : 1 solution of chloroform and acetone for 15 min and dried *in vacuo* to yield **127** as a yellow solid (101 mg, 177 μmol, 71 %). Analytical data were in accordance with literature.^[100]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 12.84 (bs, 2H), 7.99 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.60 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H), 7.41 (s, 2H), 4.15 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.90 - 1.83 (m, 4H), 1.60 - 1.53 (m, 4H), 1.44 - 1.38 (m, 8H), 0.94 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

IR (cm⁻¹): 2927, 2858, 1682, 1602, 1421, 1290, 1204, 1177, 959, 849, 765, 504, 416.

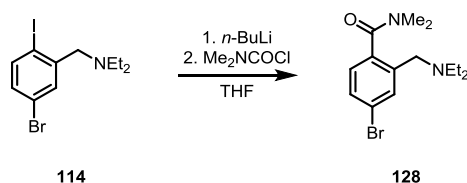
HR-MS (MALDI pos., m/z): [M]⁺ = [C₃₆H₄₂O₆]⁺, calc.: 570.2976, found: 570.2990.

λ_{max,abs} = 396 nm (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 394 nm (DCM).

λ_{max,em} = 476 nm (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 477 nm (DCM).

t_{1/2,delayed} = 1.8 ns (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 1.8 ns (DCM).

QY = 69 ± 2 % (DCM, deprotonated with 2.00 eq. TEA), 66 ± 2 % (DCM).

Synthesis of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)-*N,N*-dimethylbenzamide (128)

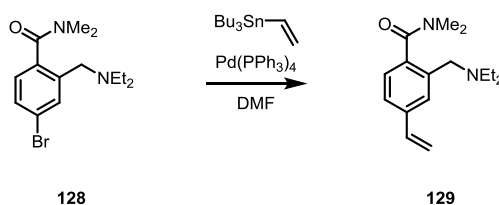
Under an argon atmosphere a solution of 4-bromo-2-((diethylamino)methyl)-1-iodobenzene (114) (800 mg, 2.17 mmol, 1.00 eq.) in 150 mL dry THF was cooled to -78 °C. Then a 2.50 M solution of *n*-butyllithium (1.04 mL, 2.61 mmol, 1.20 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at this temperature for 2 min. After adding dimethylcarbamoyl chloride (1.17 g, 10.9 mmol, 5.00 eq.) the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the mixture was extracted with DCM. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, gradient PE : EA : TEA 90 : 9 : 1 to 70 : 29 : 1) to yield the product as a colourless oil (445 mg, 1.42 mmol, 65 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 7.64 (bs, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.52 (bs, 2H), 3.08 (s, 3H), 2.80 (s, 3H), 2.49 - 2.47 (m, 4H), 0.98 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 170.7, 140.5, 135.9, 132.9, 130.0, 127.7, 122.7, 55.1, 46.8, 39.0, 34.8, 11.6.

IR (cm⁻¹): 2966, 2931, 2802, 1633, 1587, 1454, 1392, 1268, 1197, 1083, 1062, 921, 859, 824, 661, 575, 432.

HR-MS (EI pos., *m/z*): [M]⁺ = [C₁₄H₂₁⁸¹BrN₂O]⁺, calc.: 314.0811, found: 314.0839.

Synthesis of 4-2-((diethylamino)methyl)-*N,N*-dimethyl-4-vinylbenzamide (129)

Under a nitrogen atmosphere **128** (200 mg, 638 μmol, 1.00 eq.) and tri-*n*-butyl(vinyl)-stannane (243 mg, 766 μmol, 1.20 eq.) were dissolved in 5.00 mL dry DMF. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (36.9 mg, 31.9 μmol, 0.05 eq.) was added and the suspension was stirred at 100 °C for 5 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent

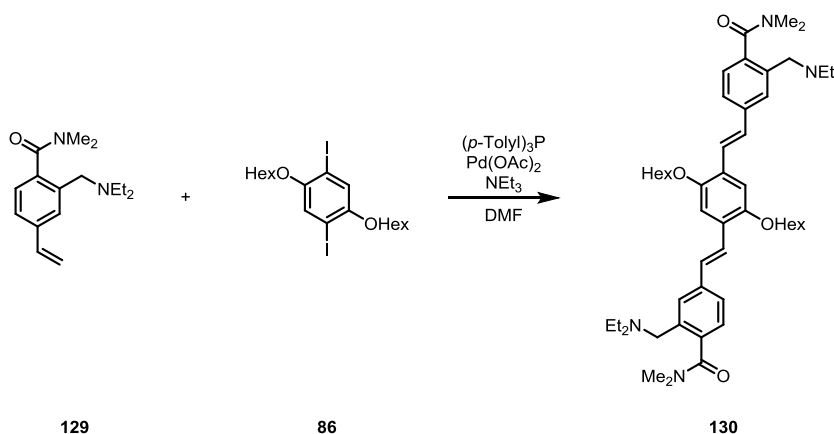
was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **129** as a colourless oil (140 mg, 538 μmol, 84 %). Due to its instability and tendency to polymerise it was used for the next step without analysing the substance completely.

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, δ, ppm): 7.47 - 7.45 (m, 1H), 7.30 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.71 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J* = 10.9 Hz, 1H), 5.78 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.27 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 3.72 (bs, 2H), 3.09 (s, 3H), 2.82 (s, 3H), 2.48 (bs, 4H), 0.98 (m, 6H).

IR (cm⁻¹): 2965, 2929, 2800, 1633, 1606, 1454, 1391, 1269, 1198, 1168, 1065, 989, 906, 837, 789, 752, 697, 676, 556, 433.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₆H₂₄N₂O]⁺, calc.: 260.1883, found: 260.1872.

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylamino)methyl)-*N,N*-dimethylbenzamide) (**130**)



Under a nitrogen atmosphere the diiodide **86** (50.0 mg, 94.3 μmol, 1.00 eq.) and **129** (54.0 mg, 207 μmol, 2.20 eq.) were dissolved in 6.00 mL dry DMF and 1.00 mL dry triethylamine. The solution was degassed by bubbling nitrogen through for 10 min. Then tri(*para*-tolyl)phosphine (5.74 mg, 18.9 μmol, 0.20 eq.) and palladium(II) acetate (2.12 mg, 9.43 μmol, 0.10 eq.) were added and the suspension was stirred at 100 °C for 18 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, gradient PE : EA : TEA 94 : 5 : 1 to 70 : 29 : 1) to yield **130** as a yellow solid (55.0 mg, 67.0 μmol, 73 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 7.60 (bs, 2H), 7.50 (d, *J* = 16.5 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.15 - 7.11 (m, 6H), 4.06 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 3.66 - 3.61 (m, 4H), 3.10 (s, 6H), 2.85 (s, 6H), 2.55 (bs, 8H), 1.90 - 1.83 (m, 4H), 1.59 - 1.52 (m, 4H), 1.41 - 1.34 (m, 8H), 1.02 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H), 0.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 171.6, 151.3, 151.0, 138.4, 135.9, 128.6, 128.4, 127.0, 126.7, 124.7, 124.4, 110.8, 69.7, 55.5, 46.8, 39.1, 34.8, 31.7, 29.6, 26.1, 22.8, 14.1, 11.6

IR (cm⁻¹): 2928, 2857, 1631, 1604, 1496, 1467, 1391, 1266, 1200, 1064, 967, 734, 700.

HR-MS (DART pos., m/z): [M+H]⁺ = [C₅₀H₇₅N₄O₄]⁺, calc.: 795.5783, found: 795.5750.

mp: 122 °C.

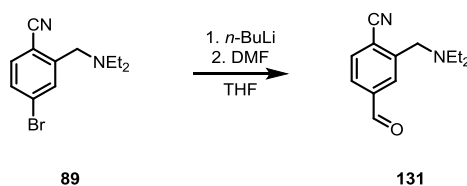
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 399 nm (DCM), 413 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 455 nm (DCM), 509 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{\frac{1}{2},\text{delayed}}$ = 1.5 ns (DCM), 1.8 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 49 ± 2 % (DCM), 43 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 2-((diethylamino)methyl)-4-formylbenzonitrile (**131**)



A solution of **89** (547 mg, 2.05 mmol, 1.00 eq.) in 15.0 mL dry THF was cooled to -78 °C under an argon atmosphere. Then a 1.60 M solution of *n*-butyllithium in hexane (1.54 mL, 2.46 mmol, 1.20 eq.) was added. After 3 min of stirring at this temperature dry DMF (224 mg, 3.07 mmol, 1.50 eq.) was added and the mixture was allowed to warm to room temperature. The solution was extracted with water and DCM and the combined organic layers were dried over MgSO₄. After evaporating the solvent the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **131** as a yellow oil (312 mg, 1.44 mmol, 70 %).

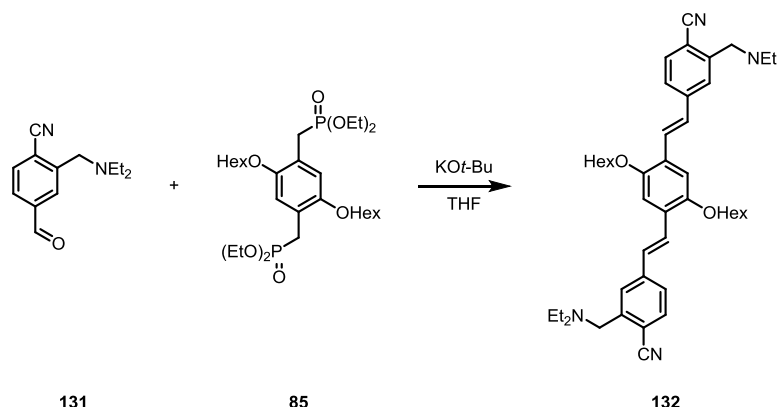
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ , ppm): 10.09 (s, 1H), 8.15 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.83 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.6 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 3.83 (s, 2H), 2.60 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 1.06 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ , ppm): 191.3, 146.6, 138.9, 133.6, 131.0, 127.5, 117.6, 117.0, 55.6, 47.3, 11.9.

IR (cm⁻¹): 2969, 2815, 2225, 1700, 1606, 1568, 1455, 1378, 1293, 1202, 1166, 1091, 1061, 832, 788, 734, 570.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₃H₁₆N₂O]⁺, calc.: 216.1257, found: 216.1255.

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylamino)methyl)benzonitrile) (**132**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (200 mg, 346 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 8.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (97.0 mg, 864 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature **131** (164 mg, 760 μmol , 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **132** as a yellow solid (115 mg, 164 μmol , 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 7.77 (bs, 2H), 7.62 - 7.58 (m, 4H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.18 - 7.13 (m, 4H), 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.80 (bs, 4H), 2.64 - 2.62 (m, 8H), 1.92 - 1.85 (m, 4H), 1.59 - 1.52 (m, 4H), 1.42 - 1.35 (m, 8H), 1.10 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 151.6, 145.0, 142.4, 133.2, 128.0, 127.8, 127.0, 124.9, 118.3, 110.9, 110.6, 69.7, 55.8, 47.3, 31.7, 29.6, 26.1, 22.8, 14.2, 11.9.

IR (cm^{-1}): 2929, 2857, 2217, 1598, 1498, 1467, 1420, 1374, 1200, 1028, 965, 849, 818, 726.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{46}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_2]^+$, calc.: 703.4946, found: 703.4950.

Elementary analysis (%): calc.: C 78.59, H 8.89, N 7.97, O 4.55; found: C 77.88, H 9.17, N 7.88, S.

mp: 72 °C.

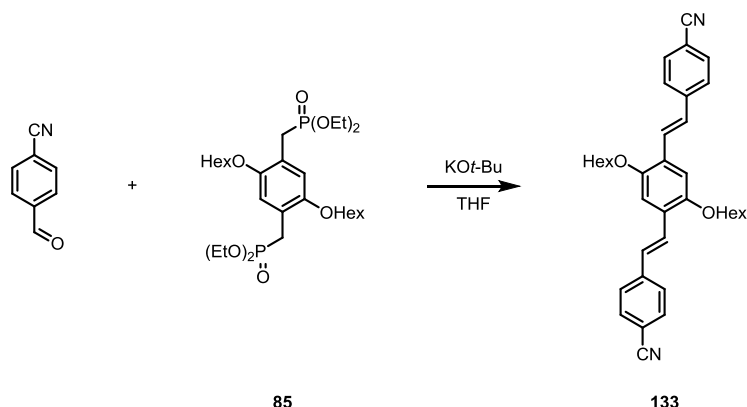
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 416 nm (DCM), 426 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 477 nm (DCM), 511 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$ = 2.1 ns (DCM), 2.1 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 69 ± 2 % (DCM), 67 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzonitrile (**133**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (150 mg, 259 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 6.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (72.7 mg, 648 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature 4-formylbenzonitrile (74.8 mg, 570 μmol , 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : EA 3 : 1) to yield **133** as a yellow solid (100 mg, 188 μmol , 72 %). Analytical data were in accordance with literature.^[101]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 7.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.59 - 7.55 (m, 6H), 7.17 - 7.11 (m, 4H), 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.92 - 1.85 (m, 4H), 1.57 - 1.51 (m, 4H), 1.43 - 1.35 (m, 8H), 0.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H).

IR (cm^{-1}): 2927, 2855, 2223, 1598, 1494, 1421, 1342, 1205, 1028, 973, 866, 821, 731, 549.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, calc.: 532.3084, found: 532.3090.

mp: 123 °C.

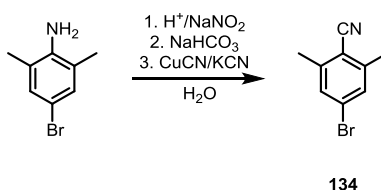
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 414 nm (DCM), 414 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 479 nm (DCM), 478 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$ = 1.9 ns (DCM), 1.7 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 72 \pm 2 % (DCM), 69 \pm 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4-bromo-2,6-dimethylbenzonitrile (**134**)

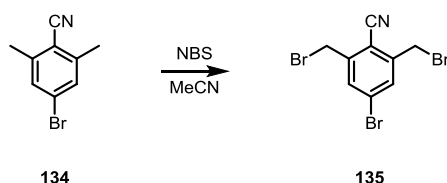


4-Bromo-2,6-dimethylaniline (9.00 g, 45.0 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in a mixture of 50.0 mL water and 16.0 mL conc. hydrochloric acid. The solution was cooled to 0 °C and sodium nitrite (3.41 g, 49.5 mmol, 1.10 eq.) was added. The reaction mixture was stirred at this temperature for 1 h and allowed to warm to room temperature. After it had been neutralised with sodium hydrogen carbonate, copper(I) cyanide (4.83 g, 54.0 mmol, 1.20 eq.) and potassium cyanide (7.32 g, 112 mmol, 2.50 eq.) were added. The suspension was stirred at 70 °C for 2 h. After cooling to room temperature it was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO₂, PE : DCM 9 : 1) to yield **134** as an orange solid (5.32 g, 25.3 μmol, 52 %).^[102] Analytical data were in accordance with literature.^[102]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.31 (s, 2H), 2.51 (s, 6H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₉H₈⁷⁹BrN]⁺, calc.: 209.0, found: 209.0.

Synthesis of 4-bromo-2,6-bis(bromomethyl)benzonitrile (135)

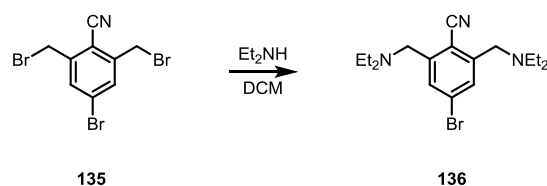


4-Bromo-2,6-dimethylbenzonitrile (**134**) (1.00 g, 4.76 mmol, 1.00 eq.) and *N*-bromosuccinimide (1.69 g, 9.52 mmol, 2.00 eq.) were dissolved in 200 mL acetonitrile. The mixture was stirred under irradiation with a 500 W halogen lamp for 2 h. After cooling to room temperature the solvent was evaporated and the crude product was filtered through a short column (SiO₂, PE : DCM 1 : 1) to yield **135** as a colourless solid (1.23 g, 3.33 mmol, 70 %). The product was used for the next step without further purification or analysis.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 7.66 (s, 2H), 4.57 (s, 4H).

MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₉H₆⁷⁹Br⁸¹Br₂N]⁺, calc.: 366.8, found: 366.8.

Synthesis of 4-bromo-2,6-bis((diethylamino)methyl)benzonitrile (136)



4-Bromo-2,6-bis(bromomethyl)benzonitrile (**135**) (1.00 g, 2.72 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 12.0 mL DCM and diethylamine (1.99 g, 27.2 mmol, 10.0 eq.) was added. After stirring at room temperature for 15 min the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 80 : 19 : 1) to yield **136** as a colourless oil (950 mg, 2.70 mmol, 99 %).

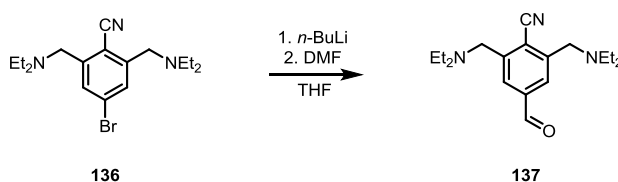
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 7.69 (s, 2H), 3.72 (s, 4H), 2.56 (q, *J* = 7.2 Hz, 8H), 1.05 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 147.2, 131.0, 128.1, 116.0, 110.8, 55.6, 47.3, 11.9.

IR (cm⁻¹): 2968, 2807, 1703, 1577, 1455, 1372, 1359, 1293, 1200, 1167, 1067, 853.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₇H₂₆⁷⁹Br₂N₃]⁺, calc.: 351.1305, found: 351.1287.

Synthesis of 2,6-bis((diethylamino)methyl)-4-formylbenzonitrile (**137**)



A solution of **136** (400 mg, 1.44 mmol, 1.00 eq.) in 30.0 mL dry THF was cooled to -78 °C under an argon atmosphere. Then a 2.50 M solution of *n*-butyllithium in hexane (545 μL, 1.36 mmol, 1.20 eq.) was added. After 3 min of stirring at this temperature dry DMF (166 mg, 2.77 mmol, 2.00 eq.) was added and the mixture was allowed to warm to room temperature. The solution was extracted with water and DCM and the combined organic layers were dried over MgSO₄. After evaporating the solvent the crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE : EA : TEA 97 : 2 : 1) to yield **137** as a yellow oil (210 mg, 696 μmol, 61 %).

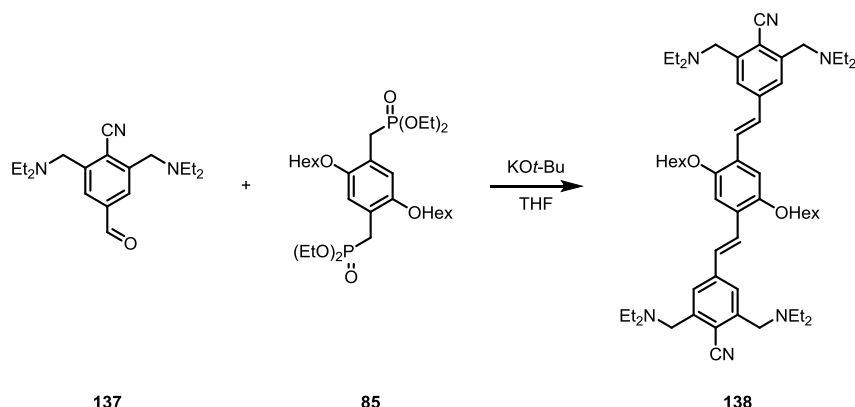
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ, ppm): 10.10 (s, 1H), 8.02 (s, 2H), 3.83 (s, 4H), 2.59 (q, *J* = 6.8 Hz, 8H), 1.06 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ, ppm): 191.9, 146.7, 138.5, 128.6, 115.7, 55.8, 47.3, 11.9.

IR (cm⁻¹): 2968, 2807, 1701, 1636, 1456, 1382, 1201, 1165, 1065, 771.

HR-MS (EI pos., m/z): [M]⁺ = [C₁₈H₂₇N₃O]⁺, calc.: 301.2149, found: 301.2130.

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,6-bis((diethylamino)methyl)benzonitrile) (**138**)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (87.3 mg, 151 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 5.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (42.3 mg, 377 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature **137** (100 mg, 332 μmol , 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : acetone : TEA 97 : 2 : 1) to yield **138** as a yellow solid (11.5 mg, 13.2 μmol , 9 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 7.66 - 7.57 (m, 6H), 7.18 - 7.12 (m, 4H), 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.79 (s, 8H), 2.62 (bs, 16H), 1.91 - 1.86 (m, 4H), 1.58 - 1.53 (m, 4H), 1.40 - 1.34 (m, 8H), 1.09 (s, 24H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 151.4, 145.2, 141.7, 128.0, 126.9, 126.6, 125.8, 117.4, 117.0, 110.5, 69.5, 55.9, 47.2, 31.8, 29.6, 26.1, 22.8, 14.2, 12.0.

IR (cm⁻¹): 2964, 2929, 2213, 1596, 1497, 1466, 1422, 1385, 1202, 1119, 1066, 966, 908, 779, 731.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{56}\text{H}_{85}\text{N}_6\text{O}_2]^+$, calc.: 873.6729, found: 873.6730.

mp: 69 °C.

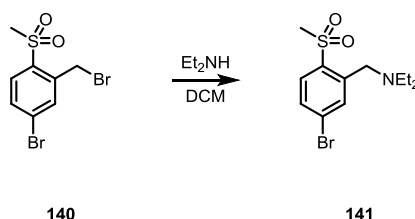
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 418 nm (DCM), 441 nm (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 481 + 507 nm (DCM), 538 nm (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$ = 1.7 ns (DCM), 2.5 ns (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

QY = 65 \pm 2 % (DCM), 59 \pm 2 % (DCM, protonated with 4.00 eq. TFA).

Synthesis of bromo-2-((diethylamino)methyl)-1-(methylsulfonyl)benzene (141)



Bromo-2-(bromomethyl)-1-(methylsulfonyl)benzene (**140**) (227 mg, 691 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 5.00 mL DCM and diethylamine (350 mg, 3.46 mmol, 5.00 eq.) was added. After stirring at room temperature for 15 min the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 94 : 5 : 1) to yield **141** as an orange oil (149 mg, 465 μmol , 67 %). The reaction was performed twice to yield over 250 mg of **141**.

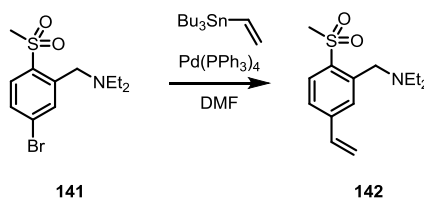
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 7.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.78 (bs, 1H), 7.58 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H), 3.97 (s, 2H), 3.32 (s, 3H), 2.59 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.03 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ , ppm): 142.3, 138.4, 135.3, 131.8, 131.1, 128.7, 55.6, 46.5, 45.1, 11.3.

IR (cm $^{-1}$): 2970, 2817, 2768, 2744, 2470, 1579, 1461, 1389, 1319, 1155, 1046, 854, 800, 719, 677, 605, 559.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{12}\text{H}_{18}^{79}\text{BrO}_2\text{S}]^+$, calc.: 319.0236, found: 319.0248.

Synthesis of 2-((diethylamino)methyl)-1-(methylsulfonyl)-4-vinylbenzene (142)



Under a nitrogen atmosphere **141** (200 mg, 625 μmol , 1.00 eq.) and tri-*n*-butyl(vinyl)-stannane (238 mg, 749 μmol , 1.20 eq.) were dissolved in 5.00 mL dry DMF. The mixture was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (36.1 mg, 31.2 μmol , 0.05 eq.) was added and the suspension was stirred at 100 $^\circ\text{C}$ for 18 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by a short column (SiO_2 , PE : EA : TEA

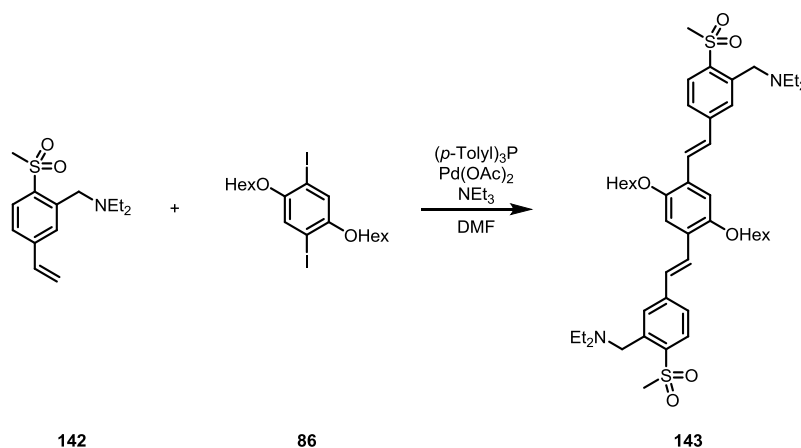
94 : 5 : 1) to yield **142** as a yellow oil (134 mg, 500 μmol , 80 %). Due to its instability and tendency to polymerise it was used for the next step without further purification or analysis.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz, δ , ppm): 7.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.78 (dd, $J = 17.6$ Hz, $J = 10.9$ Hz, 1H), 5.92 (d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.44 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.97 (s, 2H), 2.58 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.01 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H).

The $^1\text{H-NMR}$ spectrum contained impurities and triethylamine.

HR-MS (EI pos., m/z): $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}]^+$, calc.: 267.1288, found: 267.1273.

Synthesis of *N,N'*-((((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(6-(methylsulfonyl)-3,1-phenylene))bis(methylene))bis(*N*-ethylethanamine) (**143**)



Under a nitrogen atmosphere the diiodide **86** (125 mg, 236 μmol , 1.00 eq.) and **142** (139 mg, 519 μmol , 2.20 eq.) were dissolved in 5.00 mL dry DMF and 1.00 mL dry triethylamine. The solution was degassed by bubbling nitrogen through for 15 min. Then tri(*para*-tolyl)phosphine (14.4 mg, 47.2 μmol , 0.20 eq.) and palladium(II) acetate (4.54 mg, 26.3 μmol , 0.10 eq.) were added and the suspension was stirred at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 18 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether, the combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (SiO_2 , PE : EA : TEA 90 : 9 : 1) to yield **143** as a yellow oil (23.6 mg, 29.2 μmol , 12 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 8.06 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.63 - 7.57 (m, 6H), 7.19 - 7.14 (m, 4H), 4.08 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 4.03 (s, 4H), 3.38 (s, 6H), 2.63 (bs, 8H), 1.91 - 1.87 (m, 4H), 1.58 - 1.56 (m, 4H), 1.41 - 1.36 (m, 8H), 1.05 (bs, 12H), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 151.5, 142.9, 140.4, 137.6, 130.9, 130.7, 127.4, 127.1, 126.9, 125.3, 110.8, 69.6, 56.2, 46.3, 45.3, 31.8, 29.5, 26.1, 22.8, 14.2, 11.2.

IR (cm^{-1}): 2926, 2855, 1592, 1465, 1422, 1298, 1199, 1149, 1131, 1053, 961, 766, 658, 547, 521.

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[M+H]^+ = [C_{46}H_{69}N_2O_6S_2]^+$, calc.: 809.4592, found: 809.4580.

Elementary analysis (%): calc.: C 68.28, H 8.47, N 3.46, O 11.86, S 7.92; found: C 68.29, H 8.81, N 2.88, S could not be measured due to unavailability of the instrument.

mp: 51 °C.

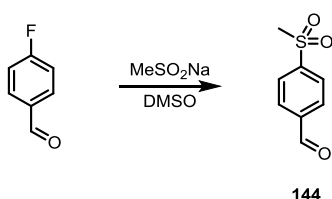
$\lambda_{\text{max,abs}}$ = 416 nm (DCM), 430 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}}$ = 479 nm (DCM), 523 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}}$ = 1.3 ns (DCM), 2.5 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 57 ± 2 % (DCM), 74 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of 4-(methylsulfonyl)benzaldehyde (144)

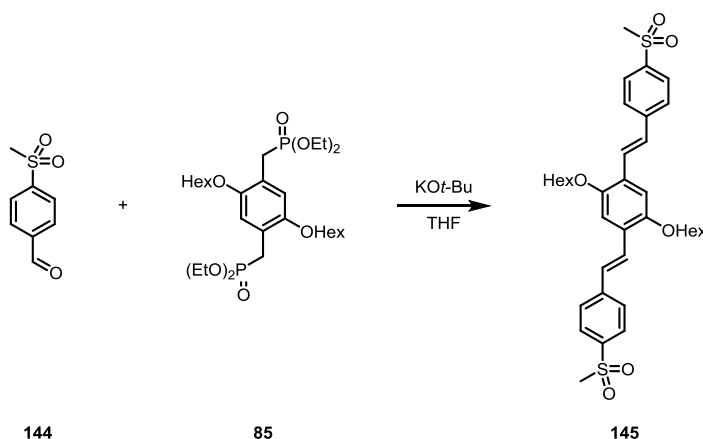


4-Fluorobenzaldehyde (300 mg, 2.42 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in 2.00 mL DMSO and sodium methanesulfinate (296 mg, 2.90 mmol, 1.20 eq.) was added. The suspension was stirred at 100 °C for 17 h. After cooling to room temperature the reaction mixture was extracted with water and diethyl ether. The combined organic layers were washed with brine and dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated to yield **144** as a colourless solid (441 mg, 2.40 mmol, 99 %).^[104] Analytical data were in accordance with literature.^[104]

1H -NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ , ppm): 10.14 (s, 1H), 8.14 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.10 (s, 3H).

MS (EI pos., m/z): $[M]^+ = [C_8H_8O_3S]^+$, calc.: 184.0, found: 184.0.

Synthesis of 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis((methylsulfonyl)benzene) (145)



Under a nitrogen atmosphere the phosphonate **85** (90.0 mg, 156 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 5.00 mL dry THF. The solution was cooled to 0 °C and potassium *tert*-butoxide (43.6 mg, 389 μmol , 2.50 eq.) was added. After stirring for 10 min at this temperature **144** (63.0 mg, 342 μmol , 2.20 eq.) was added and the reaction was allowed to warm to room temperature. The reaction was quenched with water and the was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was purified column chromatography (SiO_2 , PE : acetone 5 : 1) to yield **145** as a yellow solid (18.9 mg, 29.6 μmol , 19 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, δ , ppm): 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.69 - 7.59 (m, 6H), 7.23 (d, $J = 17.5$ Hz, 2H), 7.16 (s, 2H), 4.08 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 3.07 (s, 6H), 1.92 - 1.85 (m, 4H), 1.57 - 1.54 (m, 4H), 1.43 - 1.33 (m, 8H), 0.92 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz, δ , ppm): 151.6, 143.5, 138.9, 128.0, 127.6, 127.4, 127.2, 127.0, 111.1, 69.7, 44.8, 31.7, 29.5, 26.1, 22.8, 14.2.

IR (cm $^{-1}$): 2922, 2851, 1590, 1424, 1303, 1202, 1141, 1088, 1035, 963, 849, 816, 767, 670, 532, 446.

HR-MS (DART pos., m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+ = [\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{S}_2]^+$, calc.: 638.2730, found: 638.2732.

mp: 159 °C.

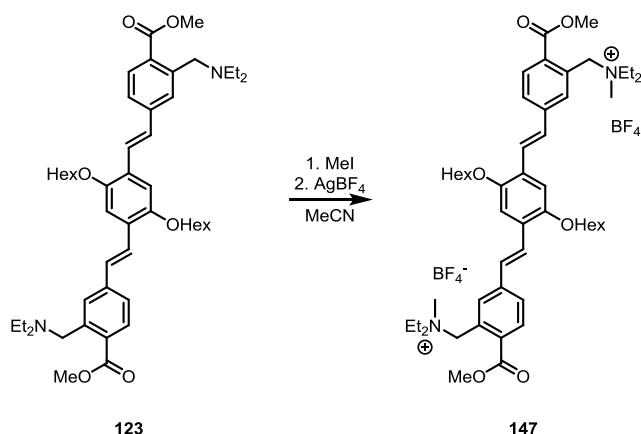
$\lambda_{\text{max,abs}} = 405$ nm (DCM), 405 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$\lambda_{\text{max,em}} = 475$ nm (DCM), 475 nm (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 1.9$ ns (DCM), 1.8 ns (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

QY = 66 ± 2 % (DCM), 63 ± 2 % (DCM, protonated with 2.00 eq. TFA).

Synthesis of dimethyl 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylmethylammonium)methyl)benzoate) diiodide (146**) and dimethyl 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2-((diethylmethylammonium)methyl)benzoate) bis(tetrafluoroborate) (**147**)**



123 (100 mg, 130 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 10.0 mL acetonitrile and methyl iodide (185 mg, 1.30 mmol, 10.0 eq.) was added. The solution was stirred at room temperature for 18 h. The solvent was evaporated to yield **146** as an orange solid (137 mg, 130 μmol , 100 %).

146 (123 mg, 117 μmol , 1.00 eq.) was dissolved in 5.00 mL DCM and silver tetrafluoroborate (68.3 mg, 351 μmol , 3.00 eq.) was added. The suspension was stirred for 30 min at room temperature and then filtered through a plug of Celite. The solvent was evaporated to yield **147** as an orange solid (120 mg, 117 μmol , 100 %).

146:

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M-I}]^+ = [\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{IN}_2\text{O}_6]^+$, calc.: 925.4586, found: 925.4628.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 428 \text{ nm}$ (DCM).

$\lambda_{\text{max,em}} = 526 \text{ nm}$ (DCM), 510 nm (PMMA-film).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 1.5 \text{ ns}$ (DCM).

QY = $23 \pm 2 \%$ (DCM), $1 \pm 2 \%$ (film), $12 \pm 2 \%$ (PMMA-film).

147:

HR-MS (MALDI pos., m/z): $[\text{M-BF}_4]^+ = [\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_6]^+$, calc.: 885.5571, found: 885.5530.

$\lambda_{\text{max,abs}} = 428 \text{ nm}$ (DCM).

$\lambda_{\text{max,em}} = 527 \text{ nm}$ (DCM), 511 nm (PMMA-film).

$t_{1/2,\text{delayed}} = 1.7 \text{ ns}$ (DCM).

QY = $71 \pm 2 \%$ (DCM), $3 \pm 2 \%$ (film), $44 \pm 2 \%$ (PMMA-film).

7 Literaturverzeichnis

- [1] Yukio, N.; Junya, N.; Takahiko, S.; Kouichiro, D.; Takao, Y.; Takashi, M. *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, *45*, L1084.
- [2] <http://www.oled-info.com/philips-releases-oled-lighting-roadmap-sees-flexible-1x1-meter-oleds-2018>; letzter Zugriff 15.11.2016
- [3] <http://www.ultra-hdtv.net/oled-displays-16-milliarden-us-dollar-umsatz-im-jahr-2020/>; letzter Zugriff 15.11.2016
- [4] Destriau, G. *J. Chimie Phys.* **1936**, *33*, 587.
- [5] <http://www.cleantinking.de/marktpotenzial-von-led-und-oled/>; letzter Zugriff 15.11.2016
- [6] E. Gurnee, R. F., "Organic electroluminescent phosphors"; 1965; US3172862
- [7] Partridge, R. H., "Radiation sources"; 1976; US3995299
- [8] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913.
- [9] Ou, S. L.; Wu, D. S.; Liu, S. P.; Fu, Y. C.; Huang, S. C.; Horng, R. H. *Opt. Express* **2011**, *19*, 16244.
- [10] Ouyang, J.; Chu, C. W.; Chen, F. C.; Xu, Q.; Yang, Y. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 203.
- [11] Yersin, H. In *Transition Metal and Rare Earth Compounds*; Springer Berlin Heidelberg: 2004; Vol. 241, p 1.
- [12] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [13] Parker, C. A.; Hatchard, C. G. *Transactions of the Faraday Society* **1961**, *57*, 1894.
- [14] Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4802.
- [15] Leitzl, M. J.; Kuchle, F.-R.; Mayer, H. A.; Wesemann, L.; Yersin, H. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 11823.
- [16] Czerwieńiec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8293.
- [17] Yersin, H.; Czerwieńiec, R.; Hupfer, A. 2012; Vol. 8435, p 843508.
- [18] David R. Falk, D. R. B., David G. Stork *Seeing the Light: Optics in Nature, Photography, Color, Vision, and Holography*; John Wiley & Sons Inc, 1986.
- [19] Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14706.
- [20] Wu, S.; Aonuma, M.; Zhang, Q.; Huang, S.; Nakagawa, T.; Kuwabara, K.; Adachi, C. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 421.
- [21] Kim, Y.-H.; Wolf, C.; Cho, H.; Jeong, S.-H.; Lee, T.-W. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 734.
- [22] Mei, L.; Hu, J.; Cao, X.; Wang, F.; Zheng, C.; Tao, Y.; Zhang, X.; Huang, W. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 13024.
- [23] Cho, Y. J.; Chin, B. D.; Jeon, S. K.; Lee, J. Y. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 6786.
- [24] Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chemical Society Reviews* **2017**.
- [25] Dias, F. B.; Bourdakos, K. N.; Jankus, V.; Moss, K. C.; Kamtekar, K. T.; Bhalla, V.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3707.
- [26] Tanaka, H.; Shizu, K.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3766.

- [27] Hirata, S.; Sakai, Y.; Masui, K.; Tanaka, H.; Lee, S. Y.; Nomura, H.; Nakamura, N.; Yasumatsu, M.; Nakanotani, H.; Zhang, Q.; Shizu, K.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Nat Mater* **2015**, *14*, 330.
- [28] Shizu, K.; Noda, H.; Tanaka, H.; Taneda, M.; Uejima, M.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H.; Adachi, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 26283.
- [29] Sternlicht, H.; Nieman, G. C.; Robinson, G. W. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38*, 1326.
- [30] Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Yang, Y. S.; Zhang, Q.; Adachi, C. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 6520.
- [31] Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 7931.
- [32] Xie, Z.; Xie, W.; Li, F.; Liu, L.; Wang, H.; Ma, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9066.
- [33] Kim, M.; Whang, D. R.; Gierschner, J.; Park, S. Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 231.
- [34] Gang, C.; Zengqi, X.; Yingfang, Z.; Hong, X.; Yuguang, M.; Shiyong, L. *Semiconductor Science and Technology* **2005**, *20*, L23.
- [35] Lin, H.-C.; Tsai, C.-M.; Tao, Y.-T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 2922.
- [36] Gryniewicz G, P. M., Tsien RY. *The Journal of Biological Chemistry* **1985**, 3440.
- [37] Pond, S. J. K.; Tsutsumi, O.; Rumi, M.; Kwon, O.; Zojer, E.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9291.
- [38] Fery-Forgues, S.; Al-Ali, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2004**, *5*, 139.
- [39] Kumpf, J.; Schwaebel, S. T.; Bunz, U. H. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 5159.
- [40] McGrier, P. L.; Solntsev, K. M.; Zuccherro, A. J.; Miranda, O. R.; Rotello, V. M.; Tolbert, L. M.; Bunz, U. H. F. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 3112.
- [41] Kumpf, J.; Freudenberg, J.; Bunz, U. H. F. *Analyst* **2015**, *140*, 3136.
- [42] Kumpf, J.; Freudenberg, J.; Schwaebel, S. T.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2569.
- [43] Patze, C.; Broedner, K.; Rominger, F.; Trapp, O.; Bunz, U. H. F. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 13720.
- [44] Freudenberg, J.; Rominger, F.; Bunz, U. H. F. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 16749.
- [45] Freudenberg, J.; Rominger, F.; Bunz, U. H. F. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 8740.
- [46] Zhao, Q.; Sun, J.; Liu, B.; He, J. *Cellulose* **2014**, *21*, 2937.
- [47] Li, J.; Sun, N.; Guo, Z.-X.; Li, C.; Li, Y.; Dai, L.; Zhu, D.; Sun, D.; Cao, Y.; Fan, L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 11509.
- [48] Moses, D. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 3215.
- [49] Furumoto, H.; Ceccon, H. *Journal of Applied Physics* **1969**, *40*, 4204.
- [50] Kalanoor, B. S.; Bisht, P. B.; Annamalai, S.; Aidhen, I. S. *Journal of Luminescence* **2009**, *129*, 1094.
- [51] Suzuki, H.; Ishigami, A.; Orimoto, A.; Matsuyama, A.; Handa, S.; Maruyama, N.; Yokoyama, Y.; Okuno, H.; Nakakoshi, M. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **2012**, *60*, 1164.
- [52] <https://pr.vwr.com/store/product/7486265/toluene-hplc-grade-99-7-min>; letzter Zugriff 07.12.2016

- [53] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/riedel/34866?lang=de®ion=DE>; letzter Zugriff 07.12.2016
- [54] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/riedel/650579?lang=de®ion=DE>; letzter Zugriff 07.12.2016
- [55] Kretzschmar, A.; Patze, C.; Schwaebel, S. T.; Bunz, U. H. F. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 9126.
- [56] Lee, J.; Shizu, K.; Tanaka, H.; Nomura, H.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 4599.
- [57] Masui, K.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *Organic Electronics* **2013**, *14*, 2721.
- [58] Huang, T. H.; Lin, J. T.; Chen, L. Y.; Lin, Y. T.; Wu, C. C. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 602.
- [59] Zheng, C.-J.; Wang, J.; Ye, J.; Lo, M.-F.; Liu, X.-K.; Fung, M.-K.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2205.
- [60] Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Komiyama, H.; Lee, J.; Adachi, C. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 4019.
- [61] Endo, A.; Sato, K.; Yoshimura, K.; Kai, T.; Kawada, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 083302.
- [62] Gantenbein, M.; Hellstern, M.; Le Pleux, L.; Neuburger, M.; Mayor, M. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 1772.
- [63] Bedford, R. B.; Betham, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 9403.
- [64] Desiree Adamczak, B. S., Ruprecht-Karls-Universität, 2014.
- [65] Liu, M.; Seino, Y.; Chen, D.; Inomata, S.; Su, S.-J.; Sasabe, H.; Kido, J. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 16353.
- [66] Cho, Y. J.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 6642.
- [67] Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat Photon* **2014**, *8*, 326.
- [68] Karon, K.; Lapkowski, M. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, *19*, 2601.
- [69] Verma, A.; Zink, D. M.; Fléchon, C.; Leganés Carballo, J.; Flügge, H.; Navarro, J. M.; Baumann, T.; Volz, D. *Applied Physics A* **2016**, *122*, 191.
- [70] H. R. Christen, F. V. *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*; Salle, Sauerländer: Frankfurt am Main, Aarau, 1992.
- [71] Zuccherro, A. J.; Tolosa, J.; Tolbert, L. M.; Bunz, U. H. F. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 13075.
- [72] Nič, M.; Jirát, J.; Košata, B.; Jenkins, A.; McNaught, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC, 2009.
- [73] D'Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. *Organic Electronics* **2005**, *6*, 11.
- [74] Gräf, K.; Rahim, M. A.; Das, S.; Thelakkat, M. *Dyes and Pigments* **2013**, *99*, 1101.
- [75] Li, N.; Shin, D. W.; Hwang, D. S.; Lee, Y. M.; Guiver, M. D. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9810.
- [76] Niu, J.; Zhou, H.; Li, Z.; Xu, J.; Hu, S. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 7814.
- [77] Xu, H.-J.; Zhao, Y.-Q.; Feng, T.; Feng, Y.-S. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 2878.
- [78] Vaitkeviciene, V.; Grigalevicius, S.; Grazulevicius, J. V.; Jankauskas, V.; Syromyatnikov, V. G. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 2254.

- [79] Li, H.; Batsanov, A. S.; Moss, K. C.; Vaughan, H. L.; Dias, F. B.; Kamtekar, K. T.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Chemical Communications* **2010**, 46, 4812.
- [80] Moss, K. C.; Bourdakos, K. N.; Bhalla, V.; Kamtekar, K. T.; Bryce, M. R.; Fox, M. A.; Vaughan, H. L.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75, 6771.
- [81] Kunz, K.; Scholz, U.; Ganzer, D. *Synlett* **2003**, 2003, 2428.
- [82] Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 2235.
- [83] Xu, B.; Mu, Y.; Mao, Z.; Xie, Z.; Wu, H.; Zhang, Y.; Jin, C.; Chi, Z.; Liu, S.; Xu, J.; Wu, Y.-C.; Lu, P.-Y.; Lien, A.; Bryce, M. R. *Chemical Science* **2016**, 7, 2201.
- [84] Ding, J.; Zhang, B.; Lü, J.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Advanced Materials* **2009**, 21, 4983.
- [85] Cummings, D. R.; Mani, R. S.; Balanda, P. B.; Howell, B. A.; Mohanty, D. K. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1991**, 28, 793.
- [86] Wang, Z. Y.; Bonanno, G.; Hay, A. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, 57, 2751.
- [87] Yang, T.-F.; Chiu, K. Y.; Cheng, H.-C.; Lee, Y. W.; Kuo, M. Y.; Su, Y. O. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, 77, 8627.
- [88] Mudadu, M. S.; Singh, A. N.; Thummel, R. P. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 6513.
- [89] Ishihara, K.; Nakagawa, S.; Sakakura, A. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 4168.
- [90] Kantam, M. L.; Neelima, B.; Reddy, C. V.; Neeraja, V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 249, 201.
- [91] Kumpf, J., Universität Heidelberg.
- [92] Frohn, M.; Bürli, R. W.; Riahi, B.; Hungate, R. W. *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 487.
- [93] Vrana, J.; Jambor, R.; Ruzicka, A.; Holecek, J.; Dostal, L. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2010**, 75, 1041.
- [94] Sander, O.; Nather, C.; Tuczec, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1123.
- [95] Hao, X.-Q.; Wang, Y.-N.; Liu, J.-R.; Wang, K.-L.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 82.
- [96] Ulman, A.; Willand, C. S.; Kohler, W.; Robello, D. R.; Williams, D. J.; Handley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7083.
- [97] Amijs, C. H. M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Green Chemistry* **2003**, 5, 470.
- [98] Ito, S.; Hirata, Y.; Nagatomi, Y.; Satoh, A.; Suzuki, G.; Kimura, T.; Satow, A.; Maehara, S.; Hikichi, H.; Hata, M.; Ohta, H.; Kawamoto, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 5310.
- [99] Crawforth, C. M.; Fairlamb, I. J. S.; Kapdi, A. R.; Serrano, J. L.; Taylor, R. J. K.; Sanchez, G. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 405.
- [100] Numata, M.; Sato, A.; Nogami, R. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 995.
- [101] Schweikart, K.-H.; Hanack, M.; Luer, L.; Oelkrug, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 293.
- [102] Kumar, R. J.; Karlsson, S.; Streich, D.; Rolandini Jensen, A.; Jaeger, M.; Becker, H.-C.; Bergquist, J.; Johansson, O.; Hammarstroem, L. *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16, 2830.
- [103] Wacker, D. A.; Wang, Y.; Broekema, M.; Rossi, K.; O'Connor, S.; Hong, Z.; Wu, G.; Malmstrom, S. E.; Hung, C.-P.; LaMarre, L.; Chimalakonda, A.; Zhang, L.; Xin, L.; Cai, H.; Chu, C.; Boehm, S.; Zalaznick, J.; Ponticiello, R.; Sereda, L.; Han, S.-

P.; Zebo, R.; Zinker, B.; Luk, C. E.; Wong, R.; Everlof, G.; Li, Y.-X.; Wu, C. K.; Lee, M.; Griffen, S.; Miller, K. J.; Krupinski, J.; Robl, J. A. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 7499.
[104] Ulman, A.; Urankar, E. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4691.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren neuer Verbindungen

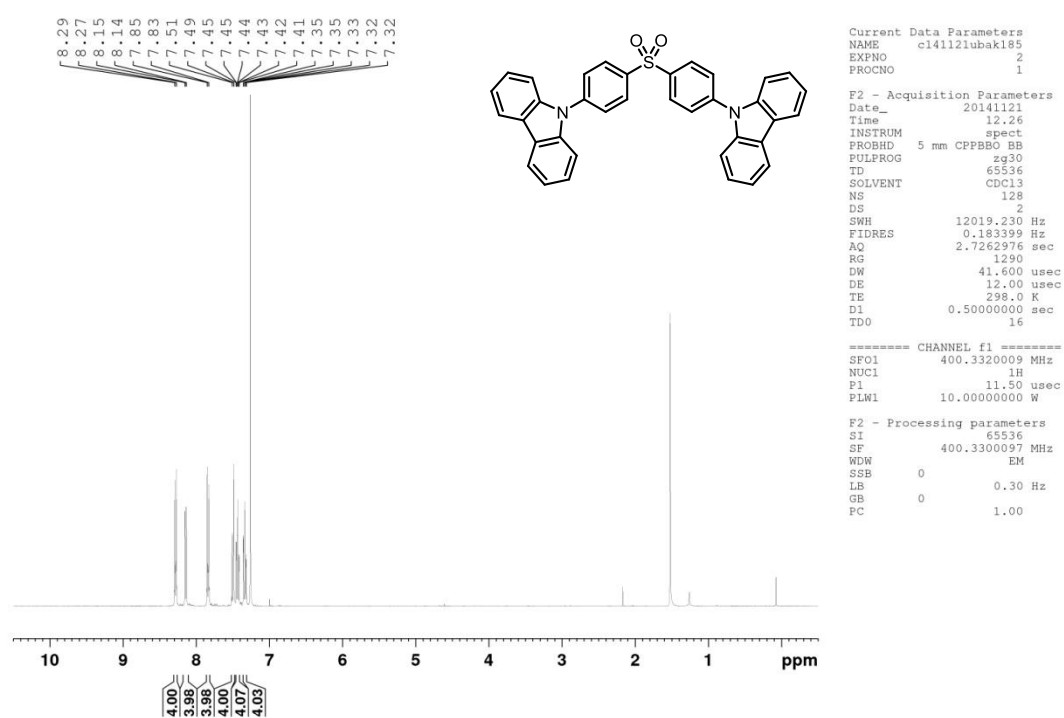
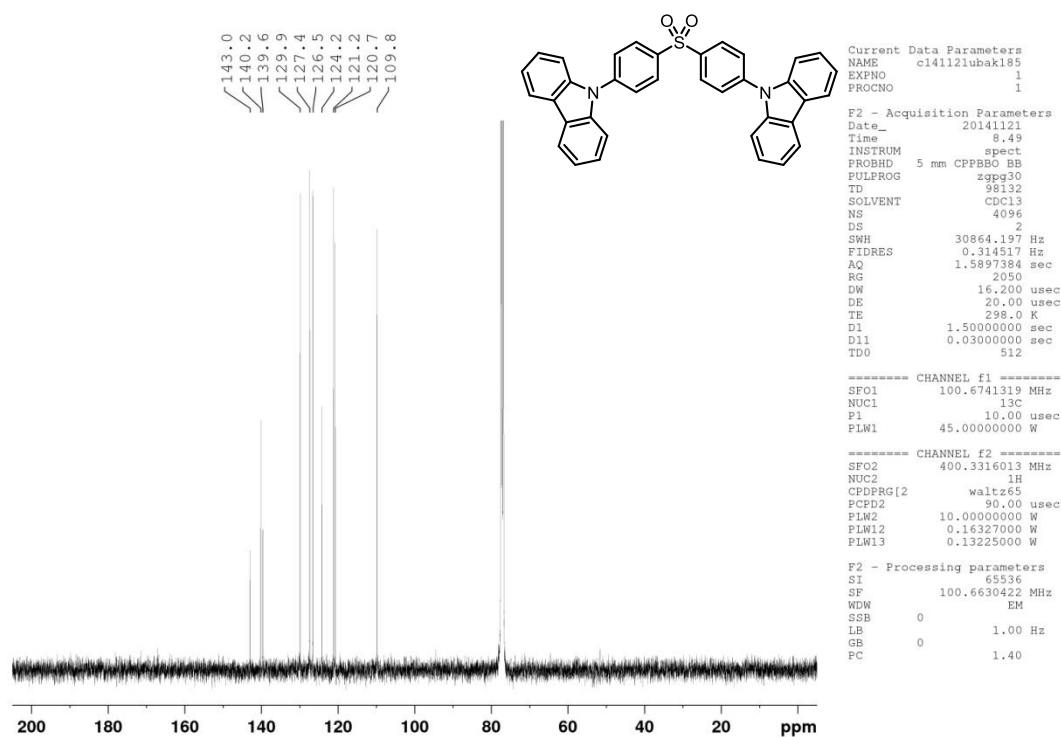
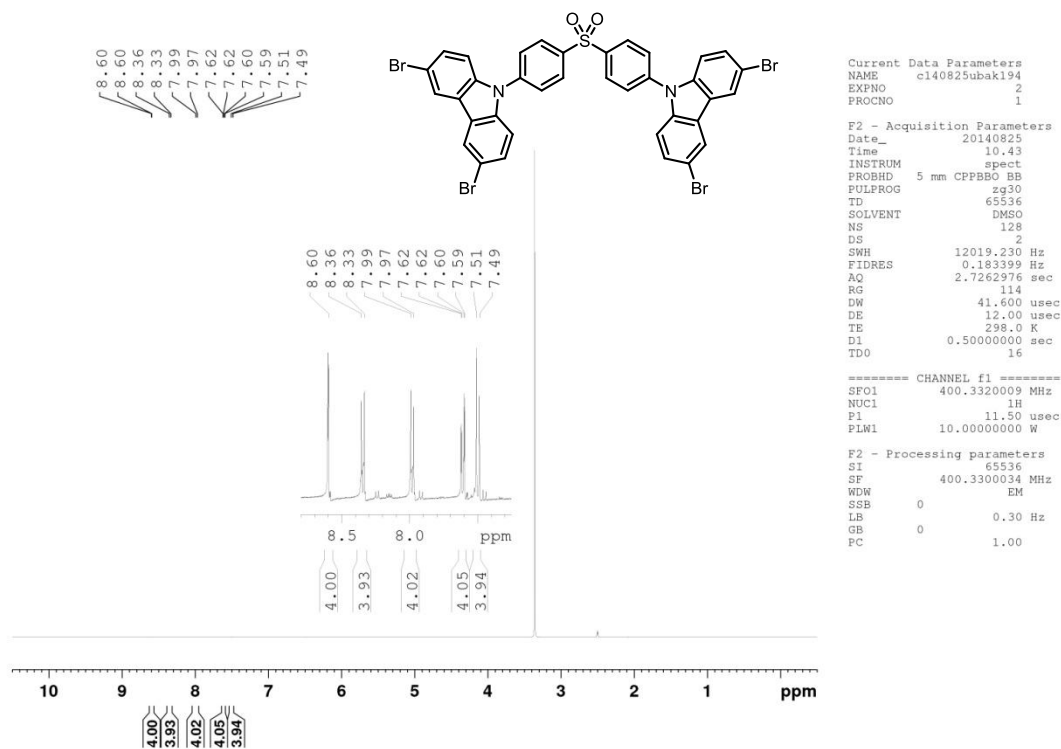


Abbildung 62: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 18.

Abbildung 63: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 18.Abbildung 64: ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-d_6) von 20.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein ^{13}C -NMR Spektrum gemessen werden.

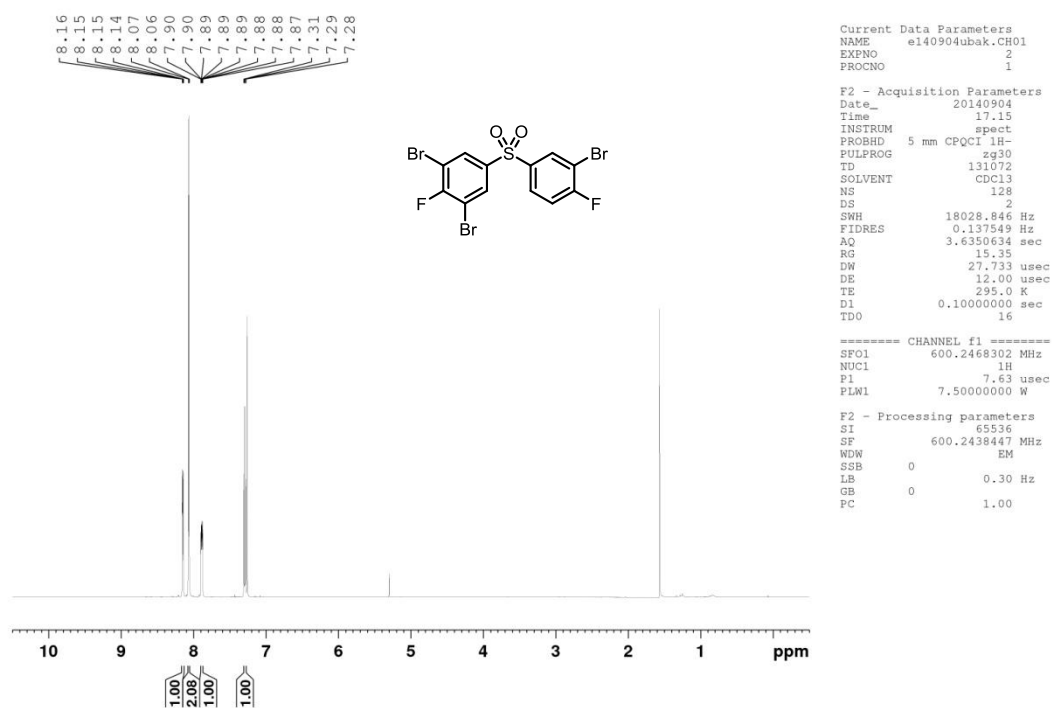


Abbildung 65: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **21**.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum gemessen werden.

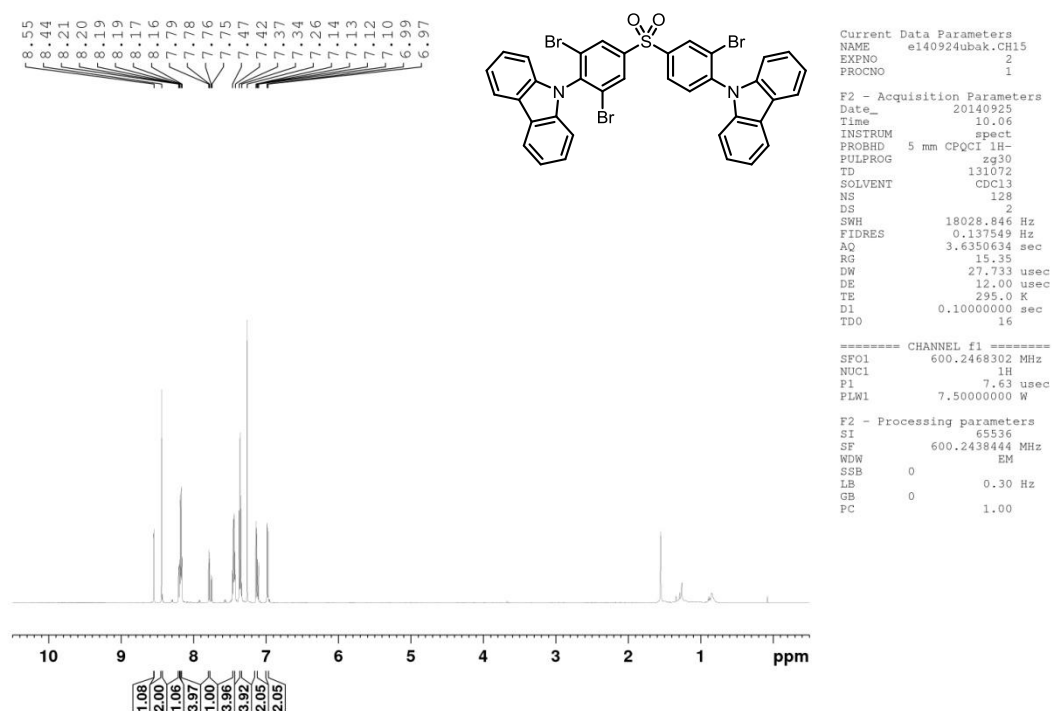
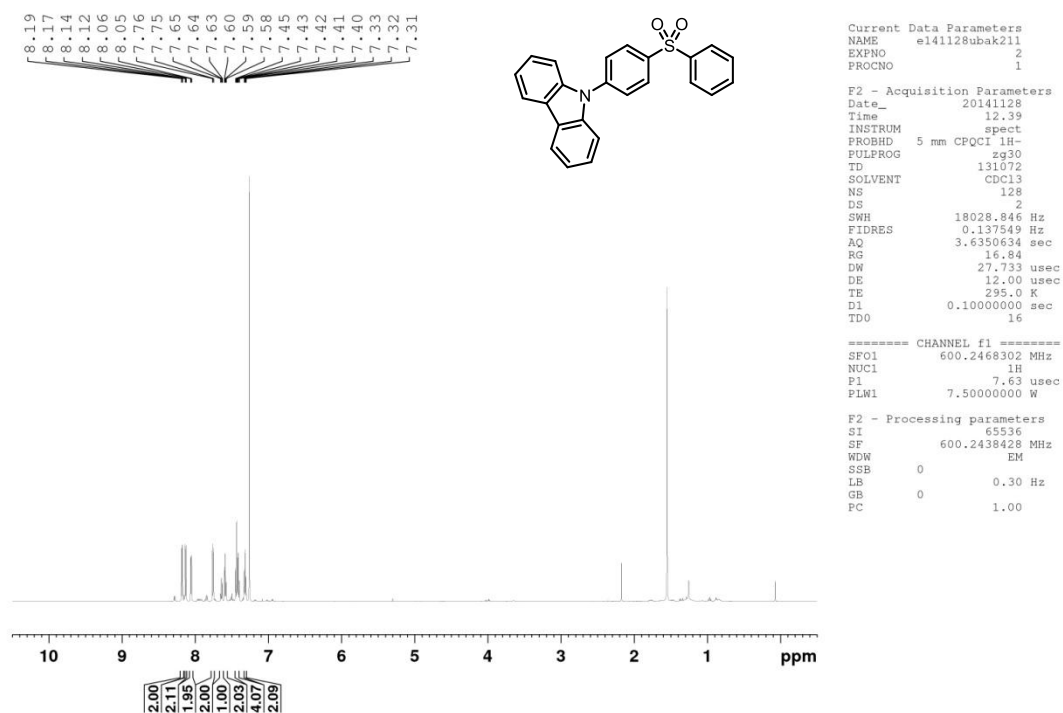
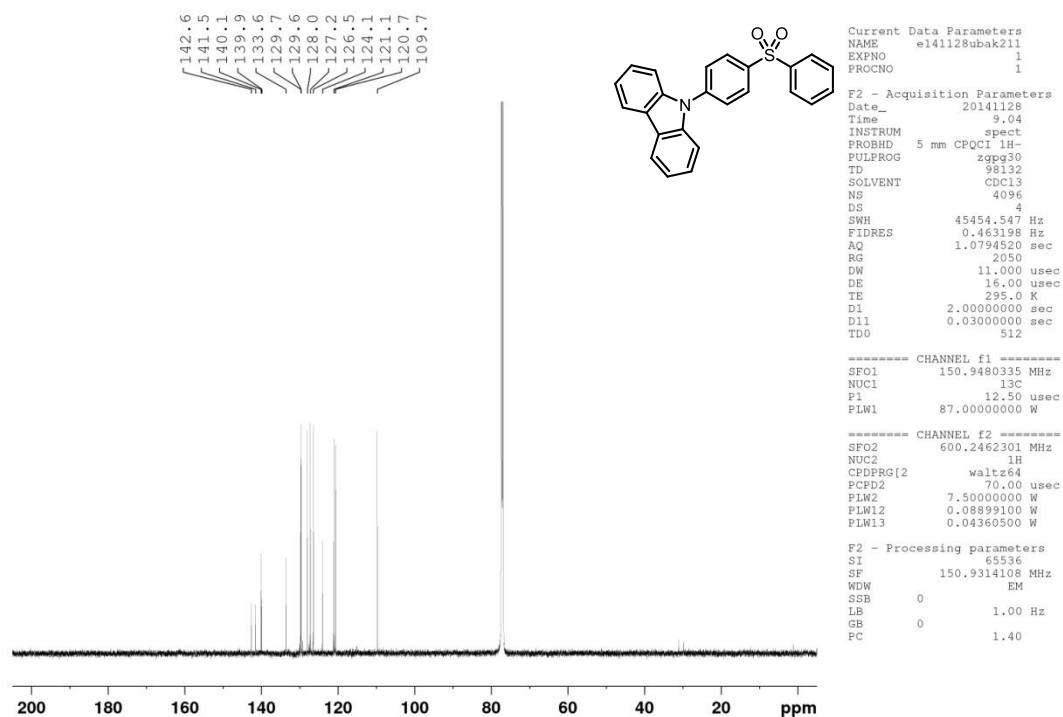
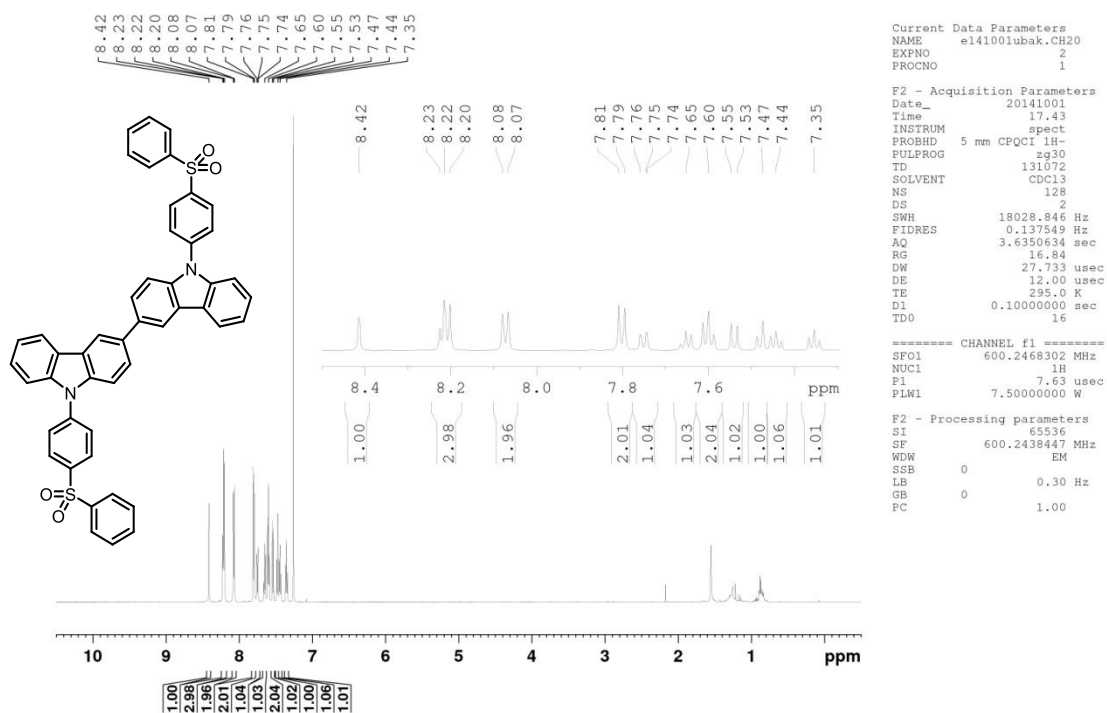
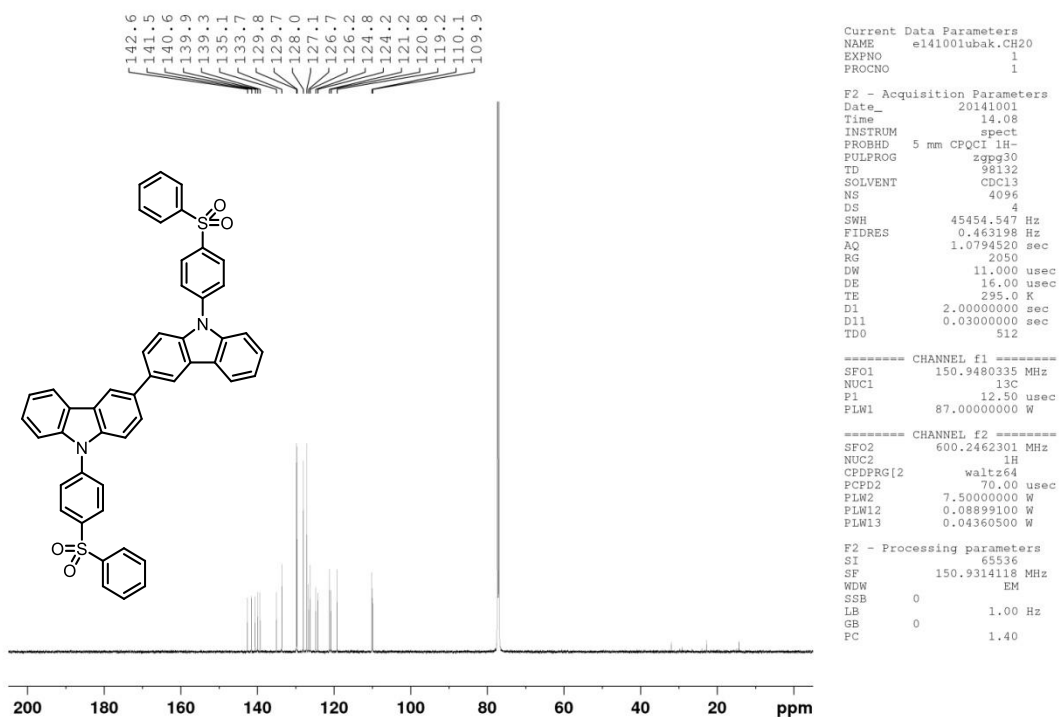
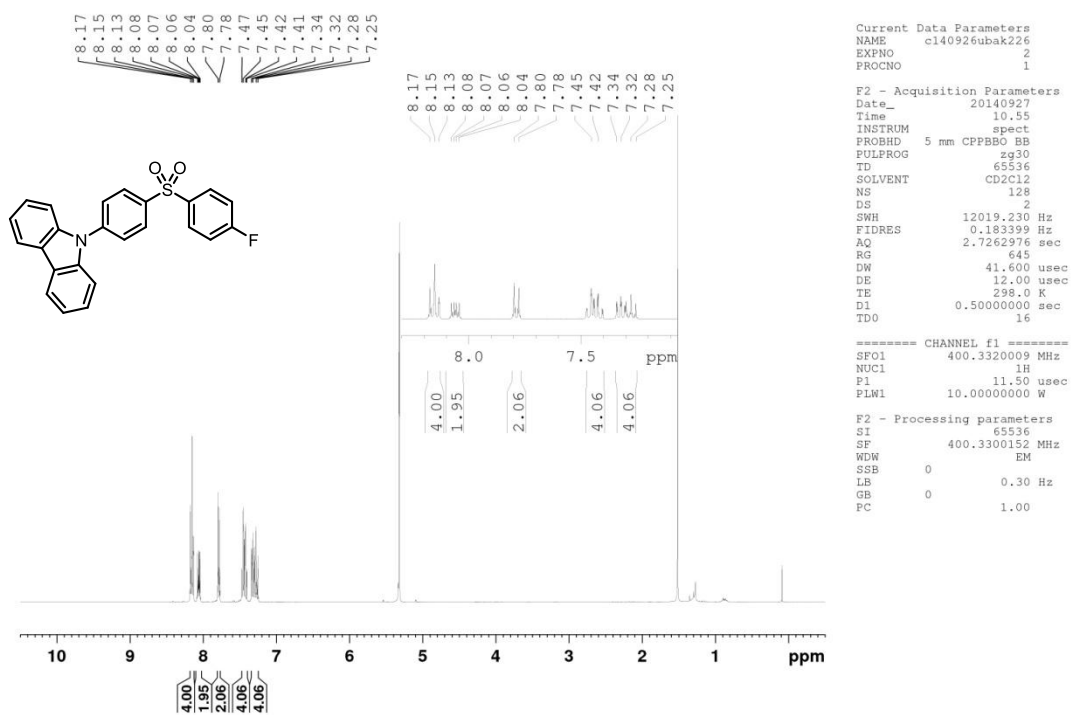
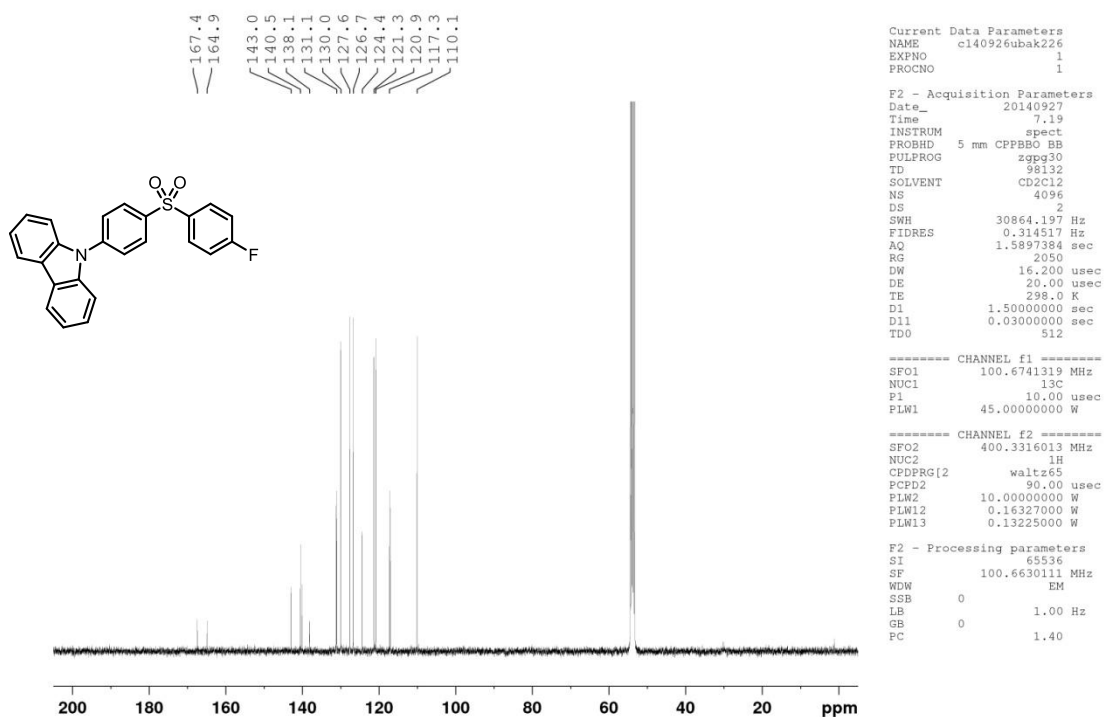


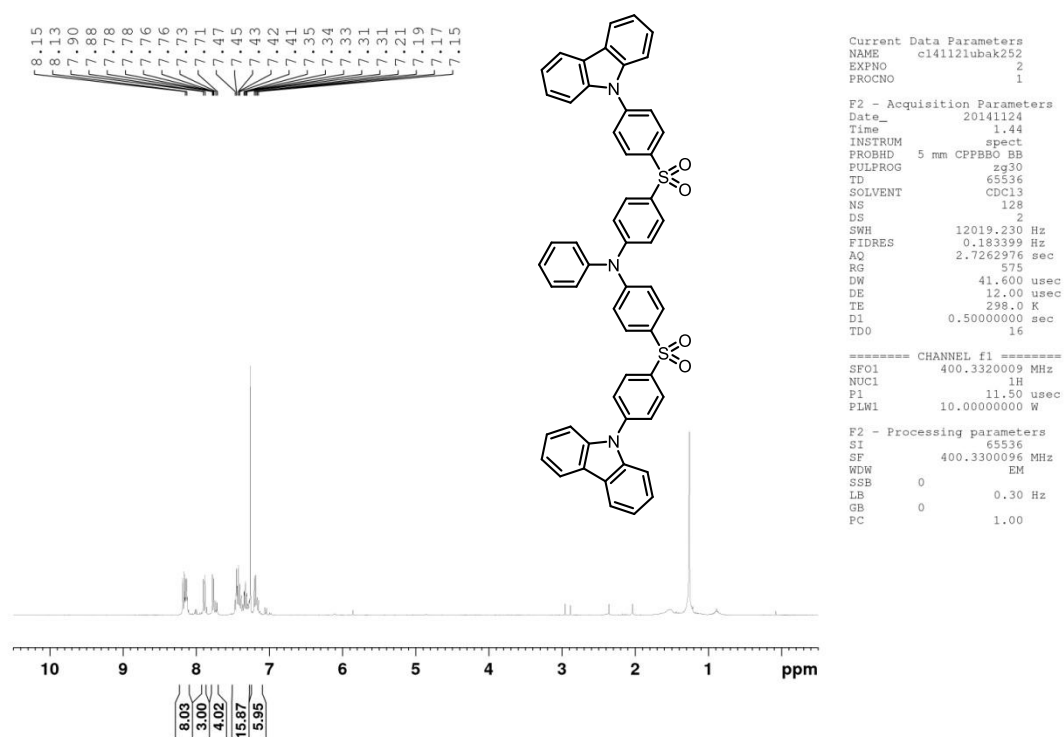
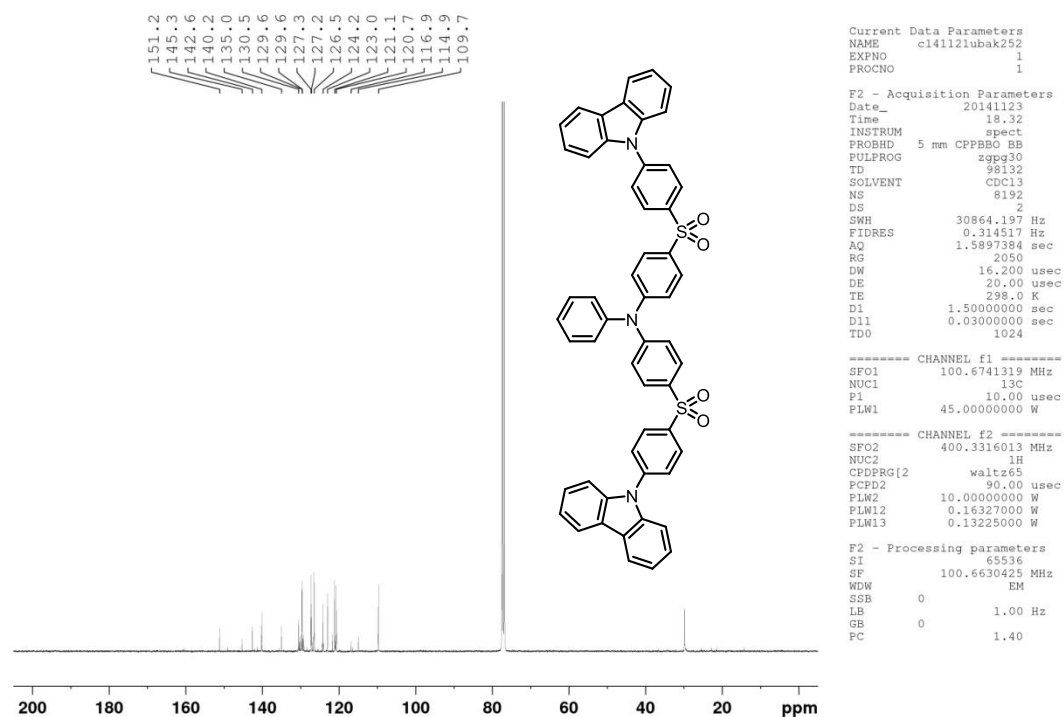
Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **22**.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum gemessen werden.

Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 24.Abbildung 68: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 24.

Abbildung 69: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von 26.Abbildung 70: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von 26.

Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) von **33**.Abbildung 72: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) von **33**.

Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 34.Abbildung 74: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 34.

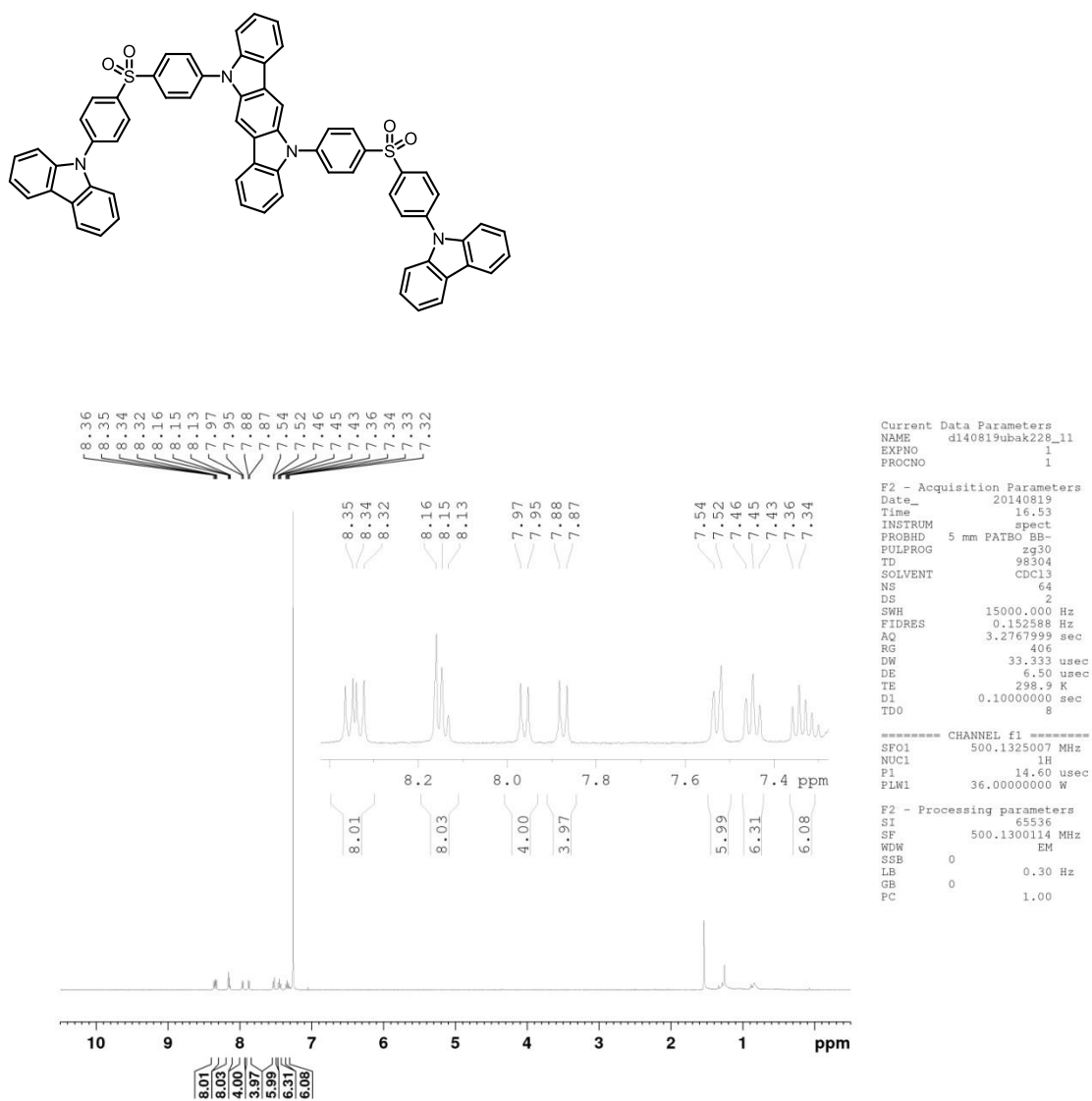
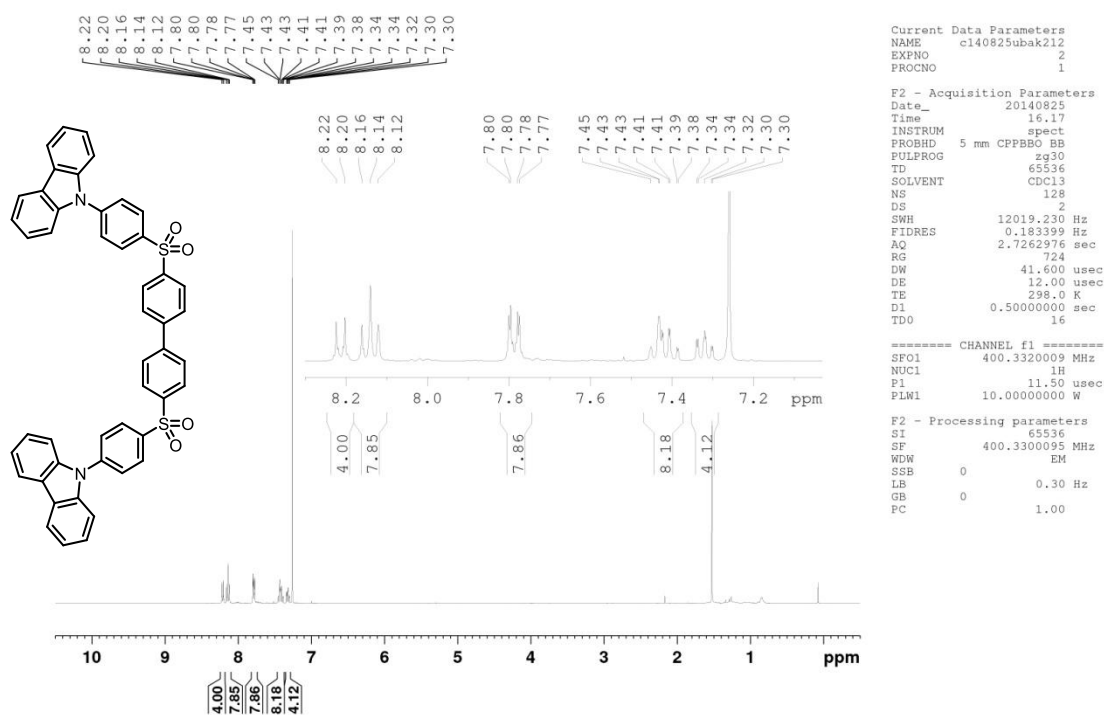
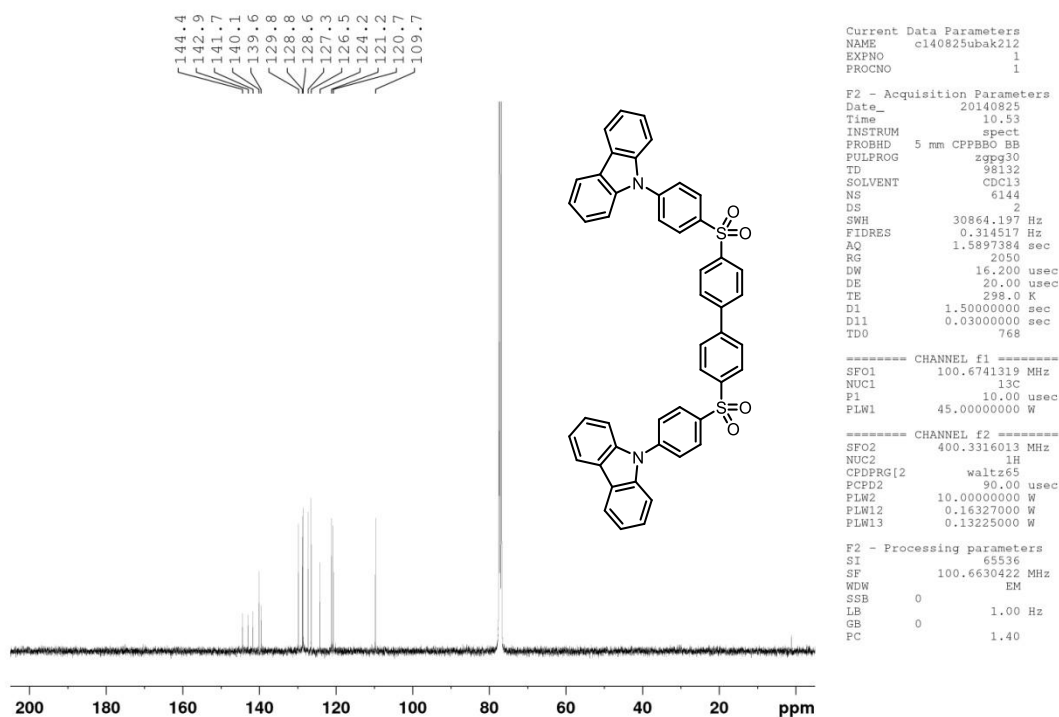
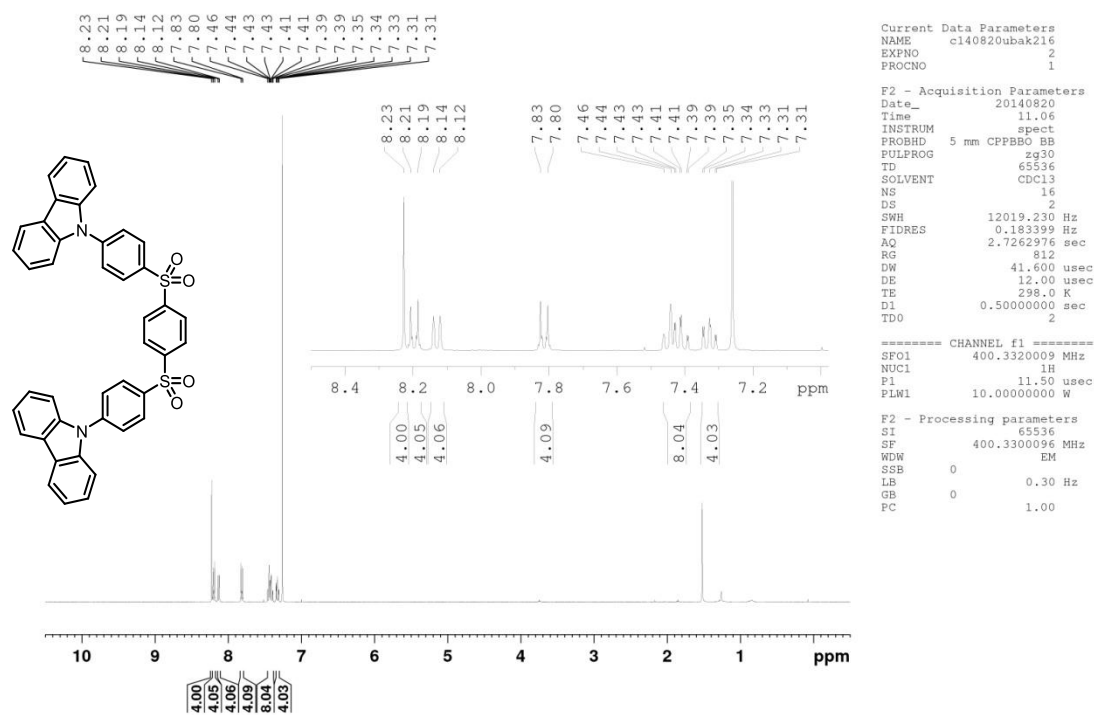
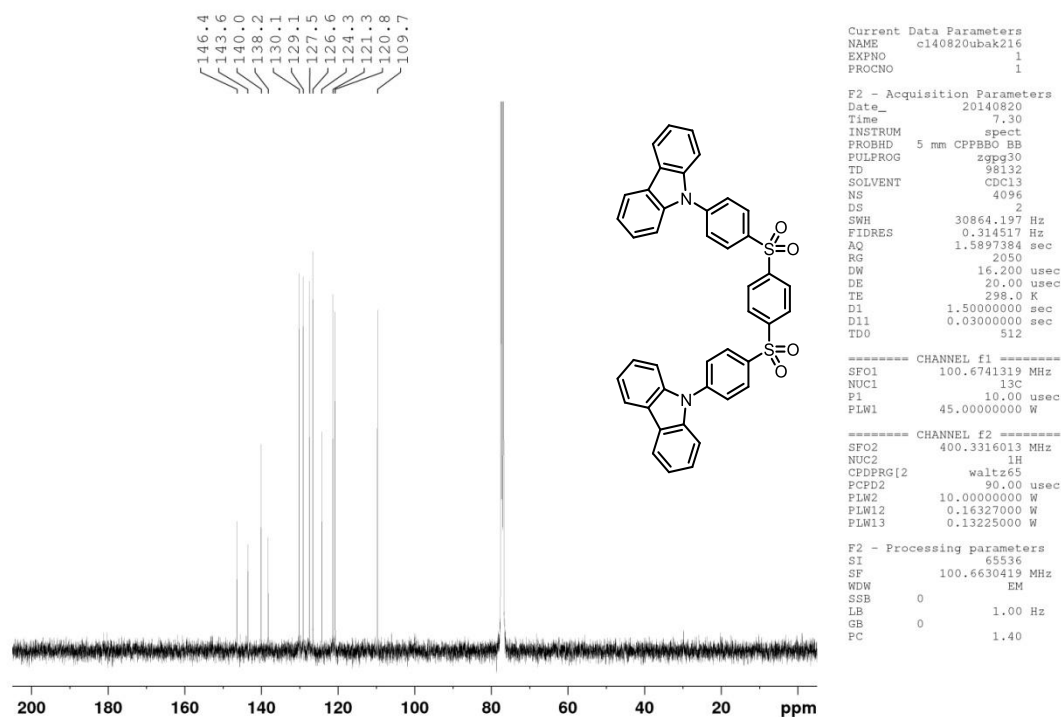
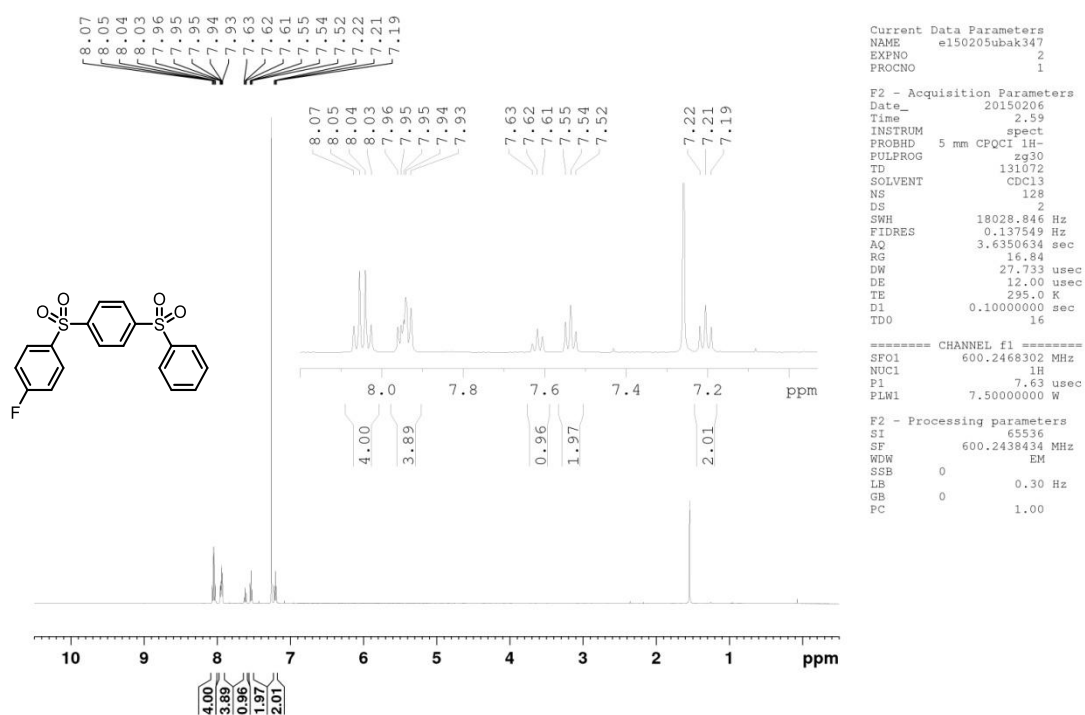
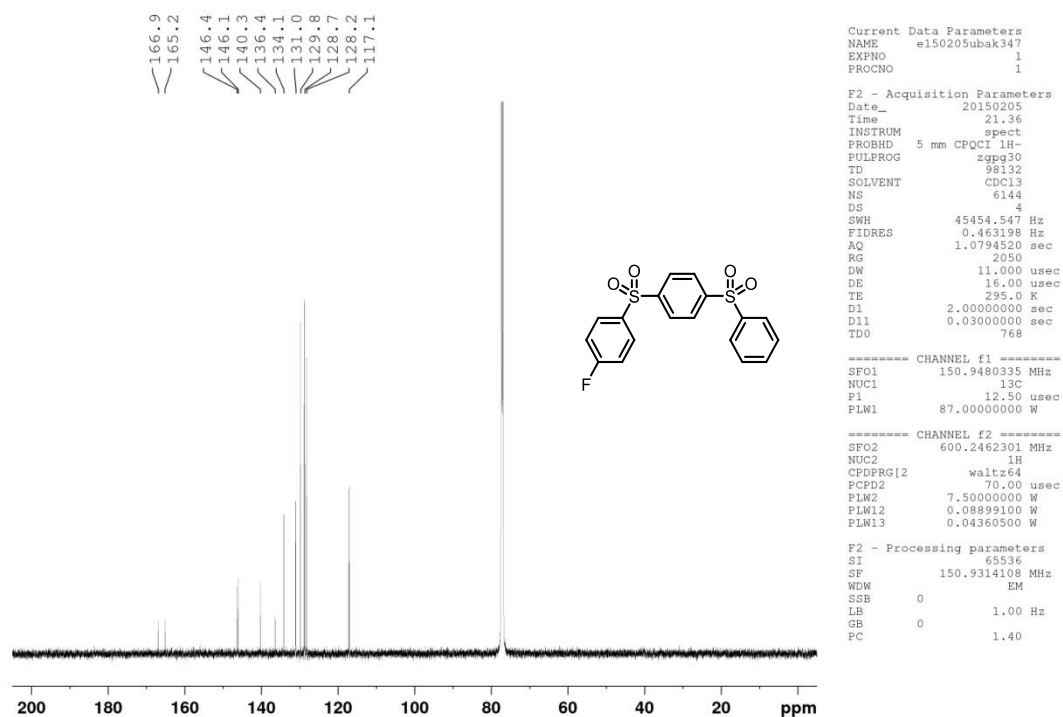


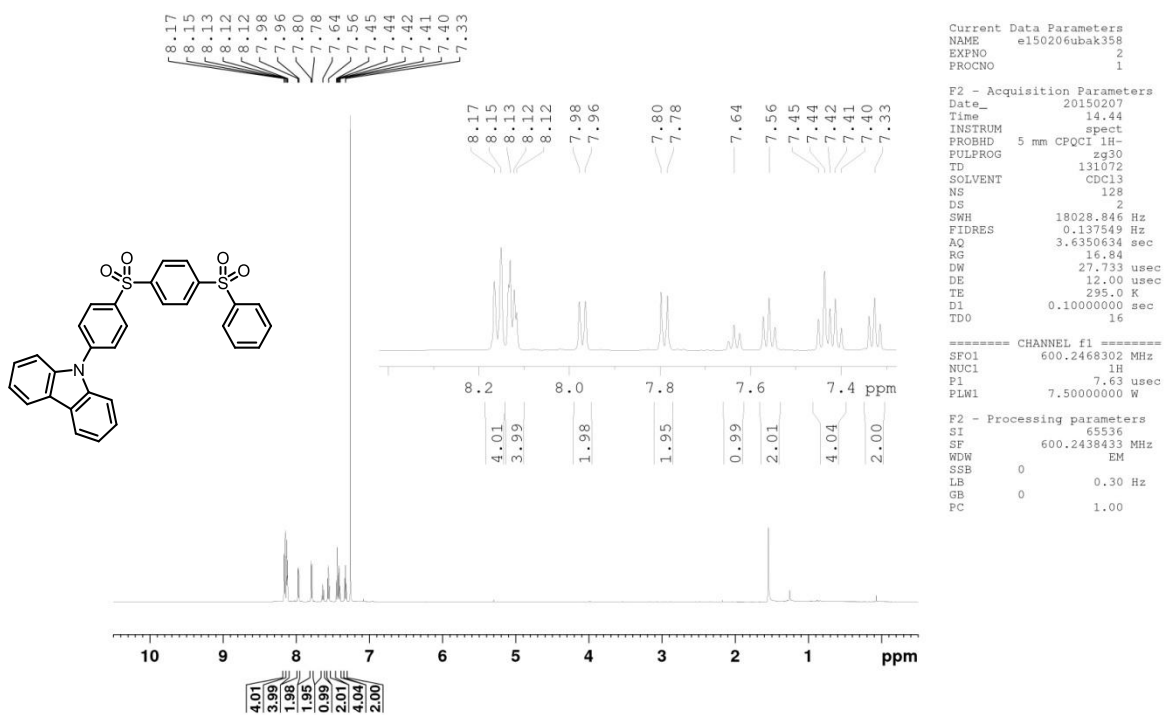
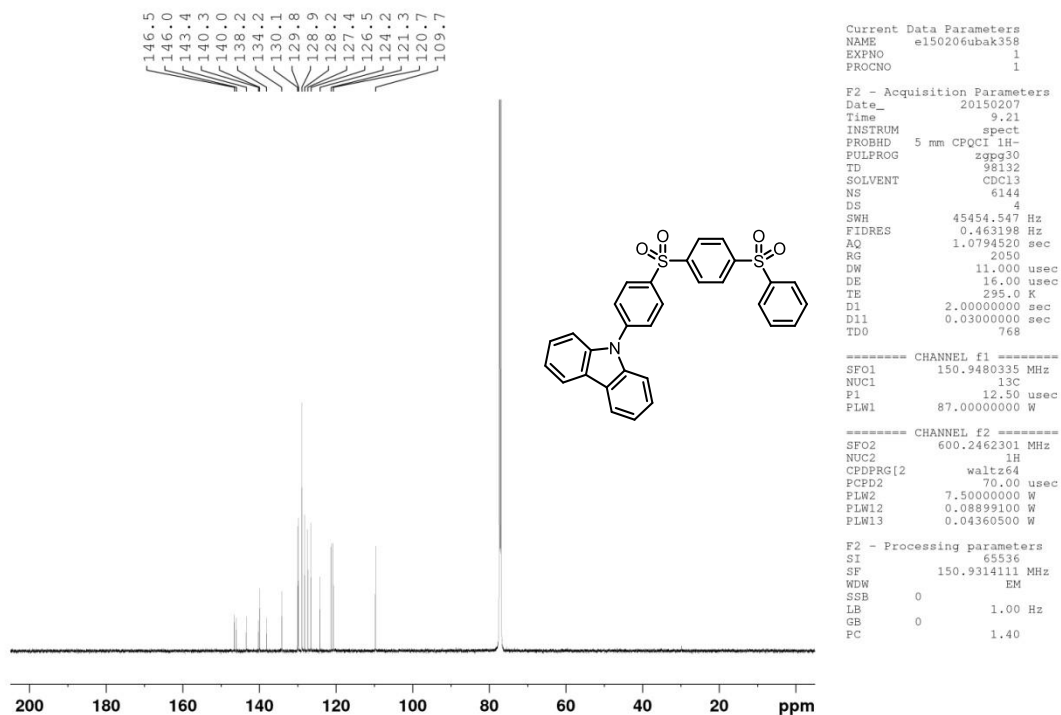
Abbildung 75: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) von 35.

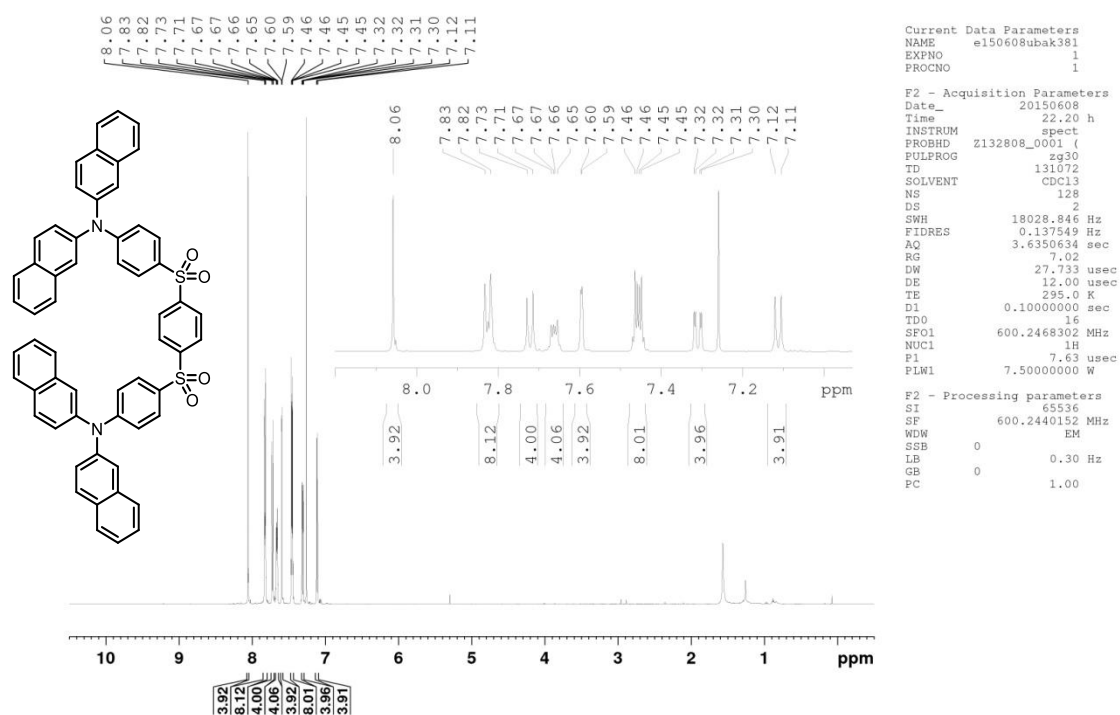
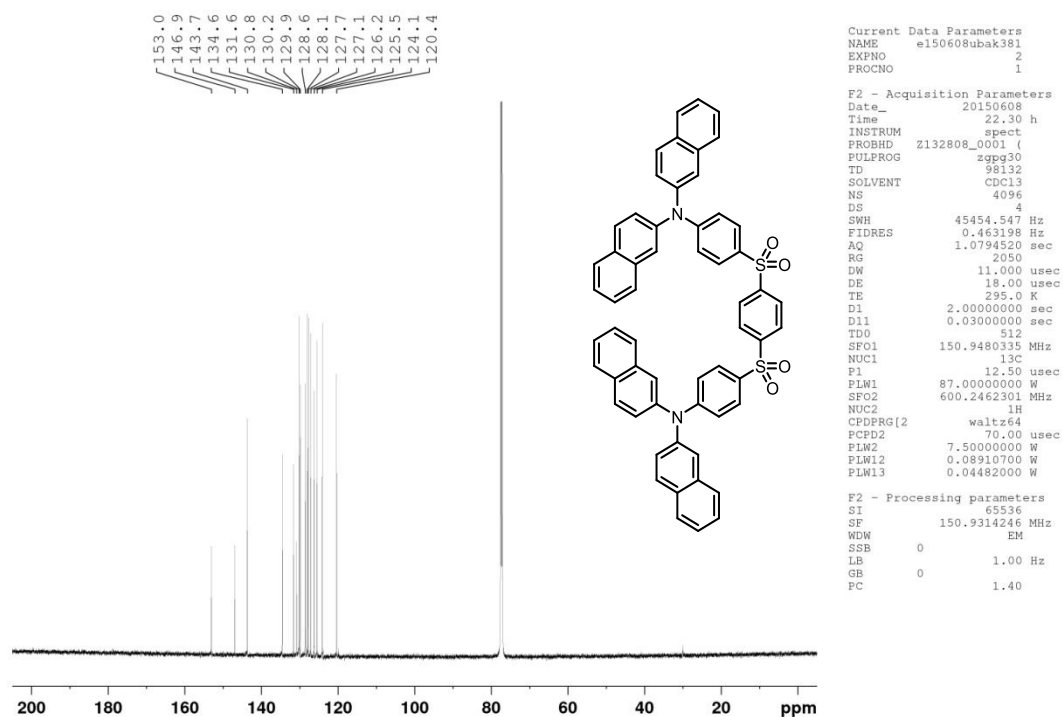
Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein ¹³C-NMR Spektrum gemessen werden.

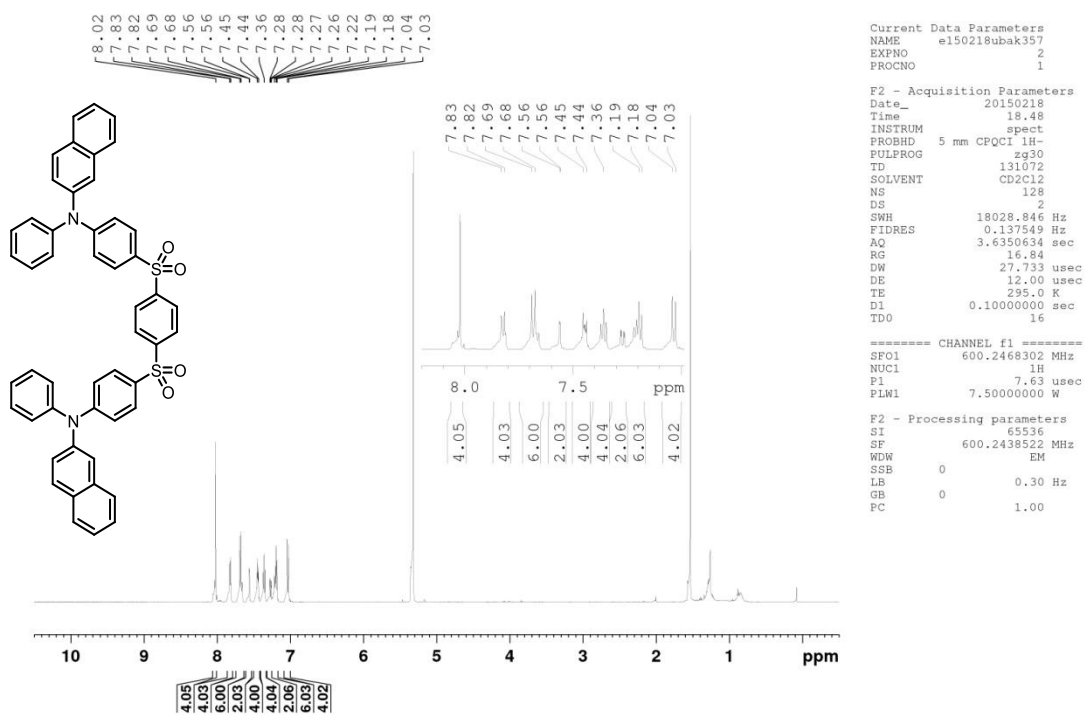
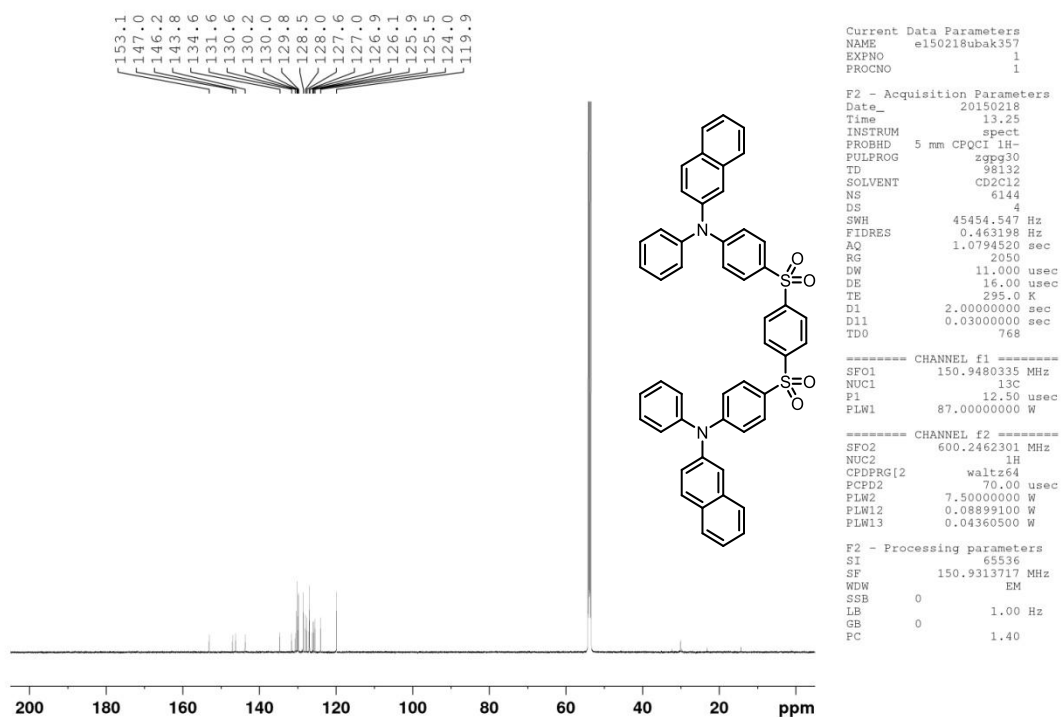
Abbildung 76: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 37.Abbildung 77: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 37.

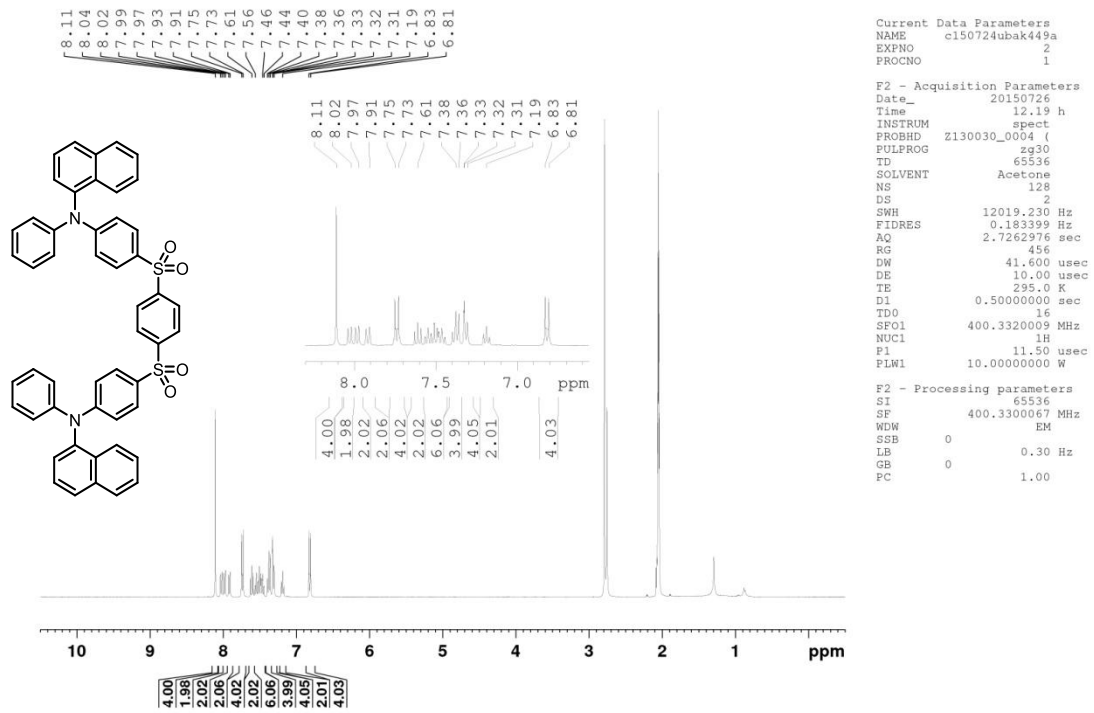
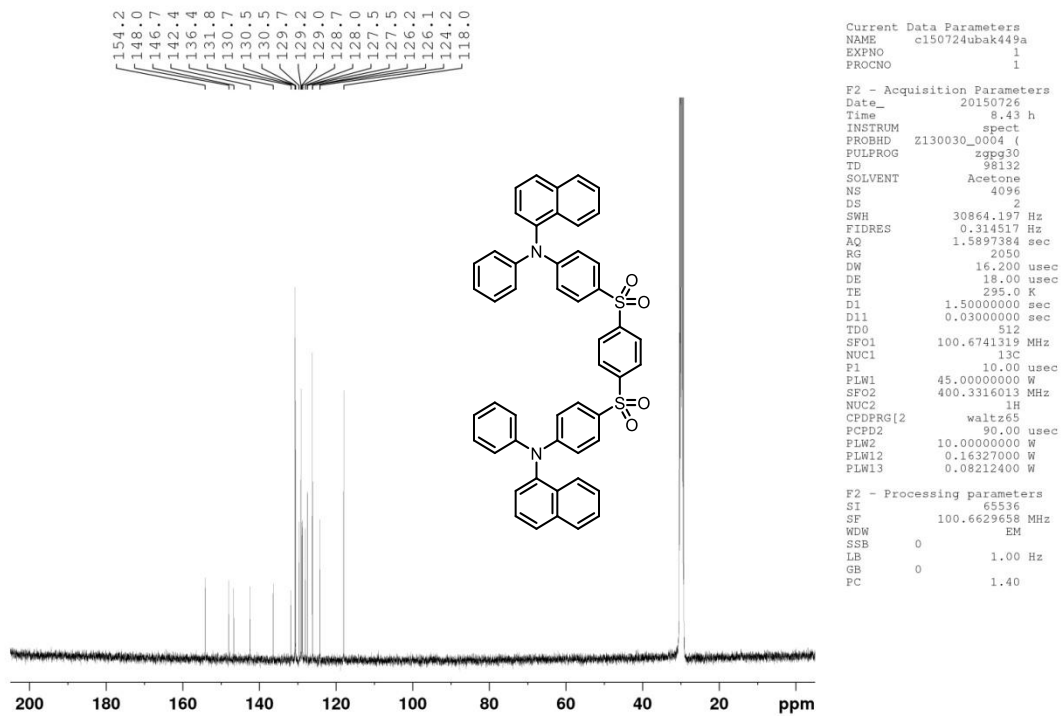
Abbildung 78: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 39.Abbildung 79: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 39.

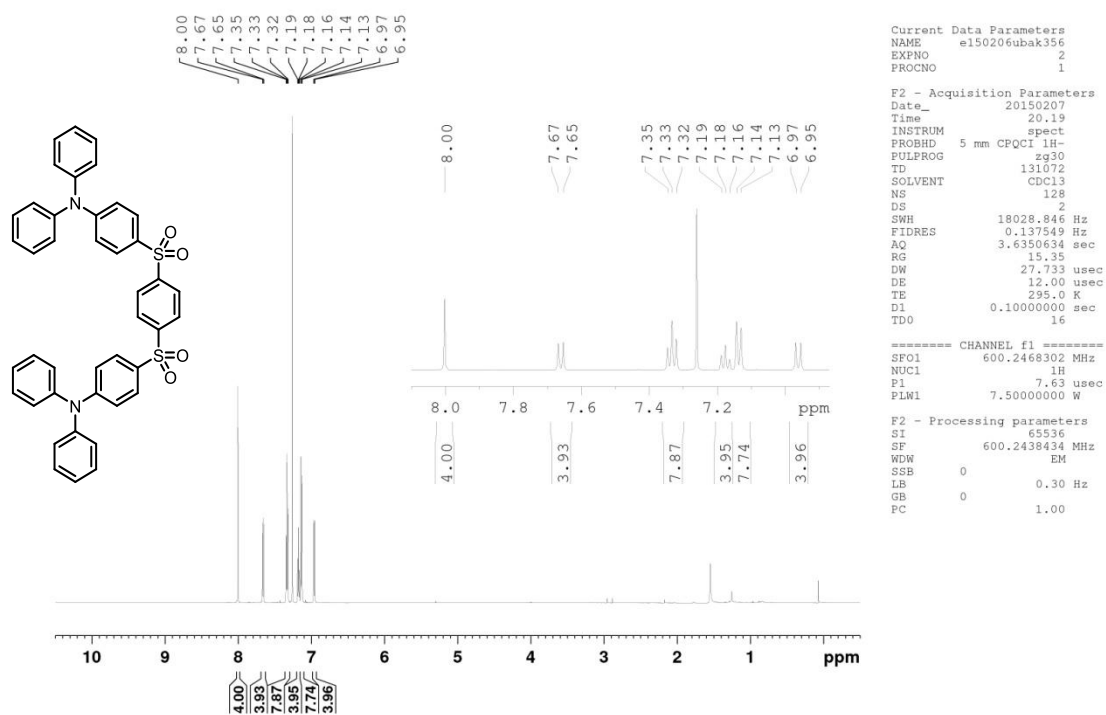
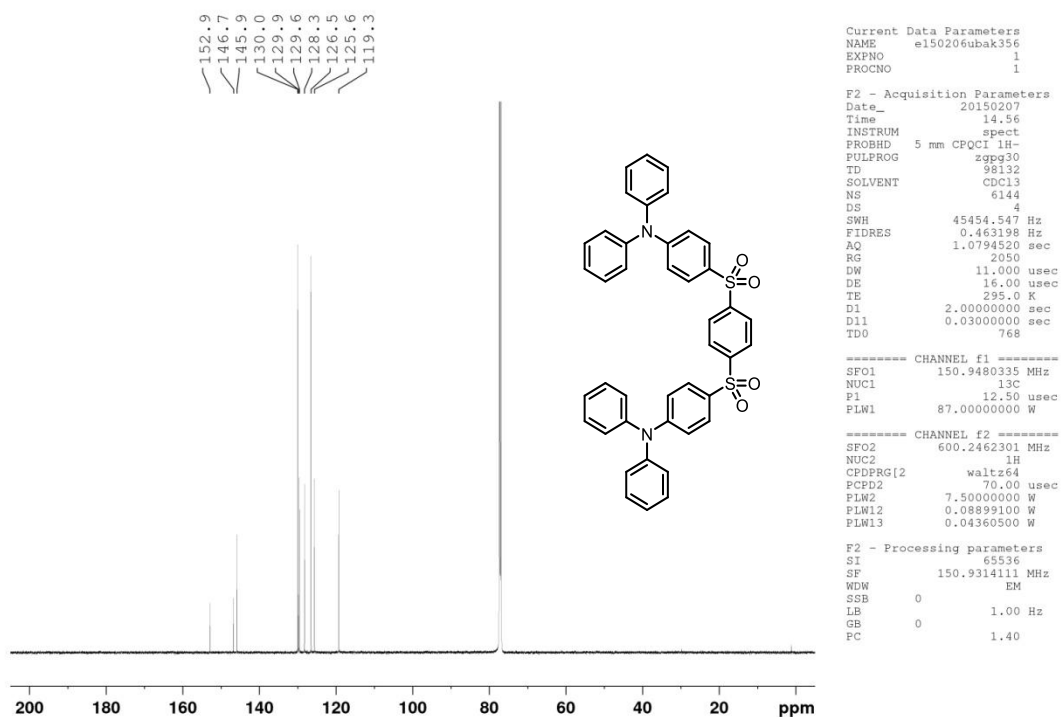
Abbildung 80: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 40.Abbildung 81: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 40.

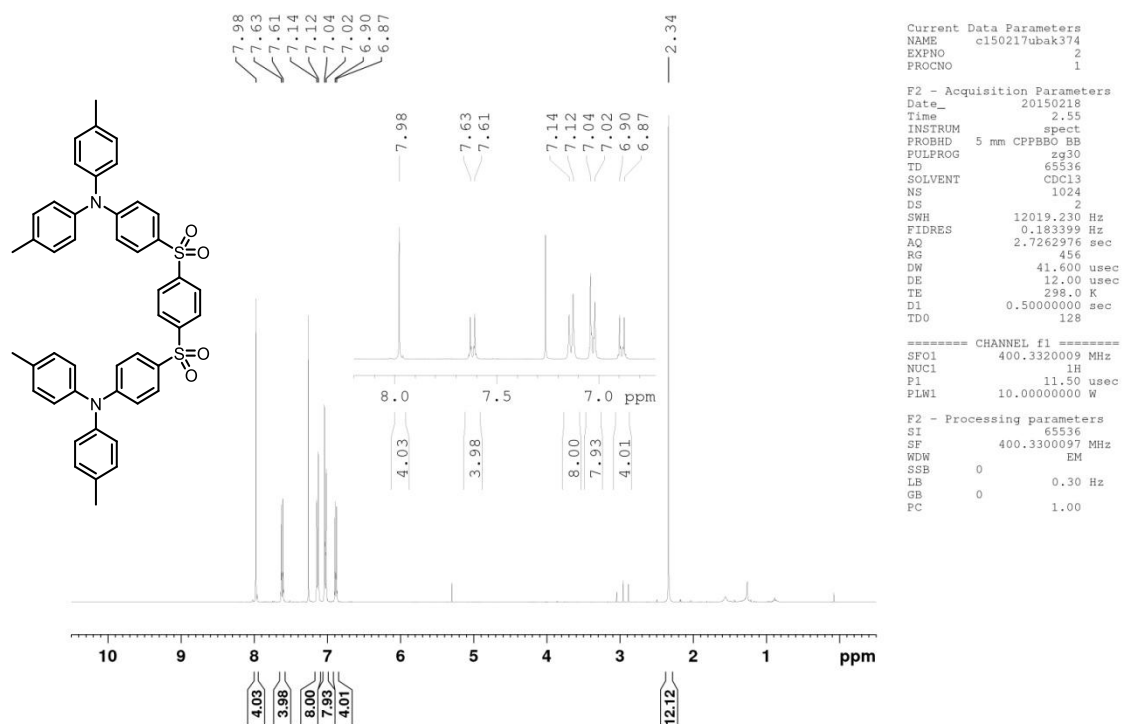
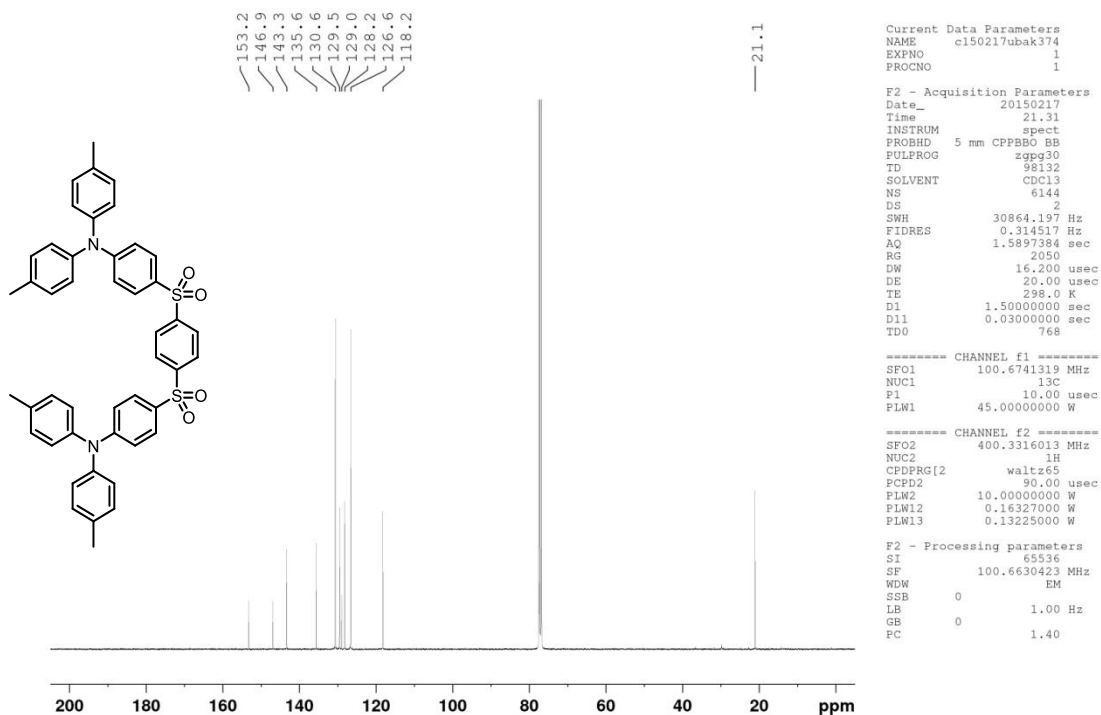
Abbildung 82: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 41.Abbildung 83: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 41.

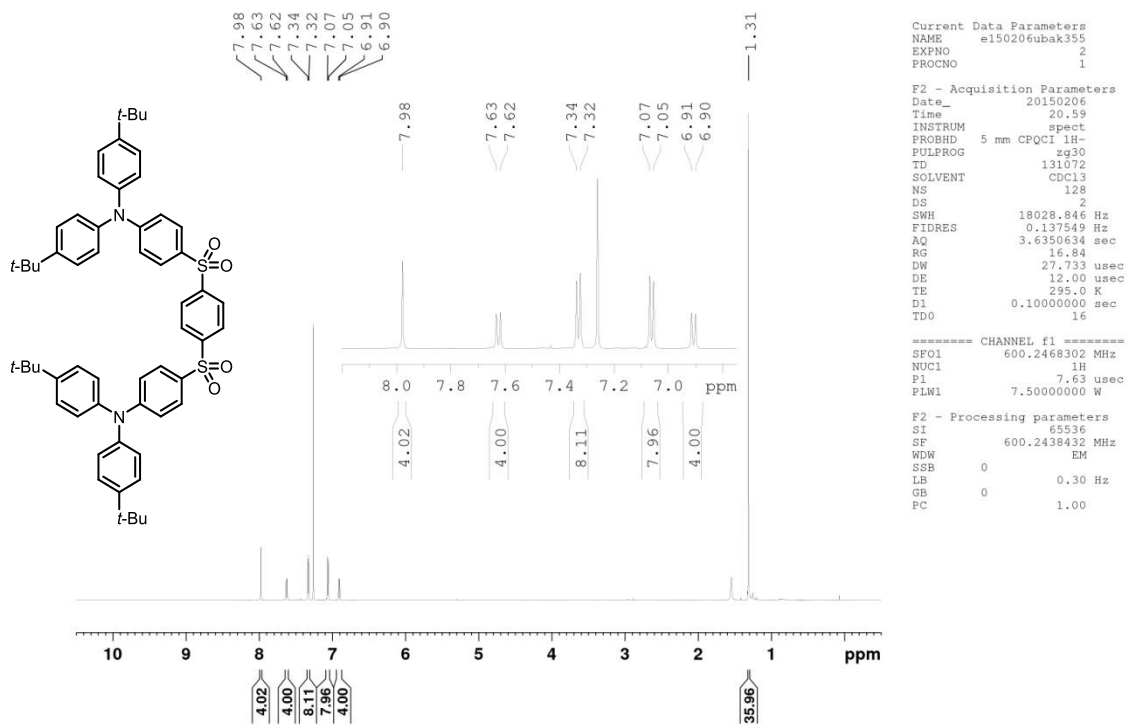
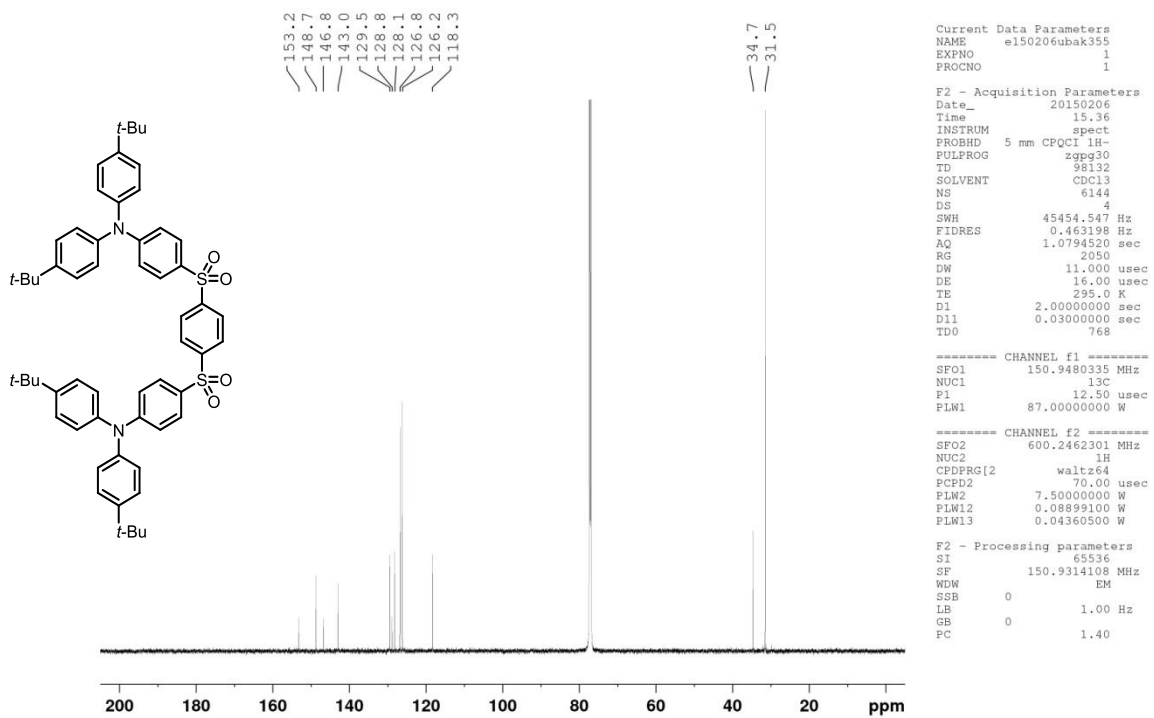
Abbildung 84: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 45.Abbildung 85: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 45.

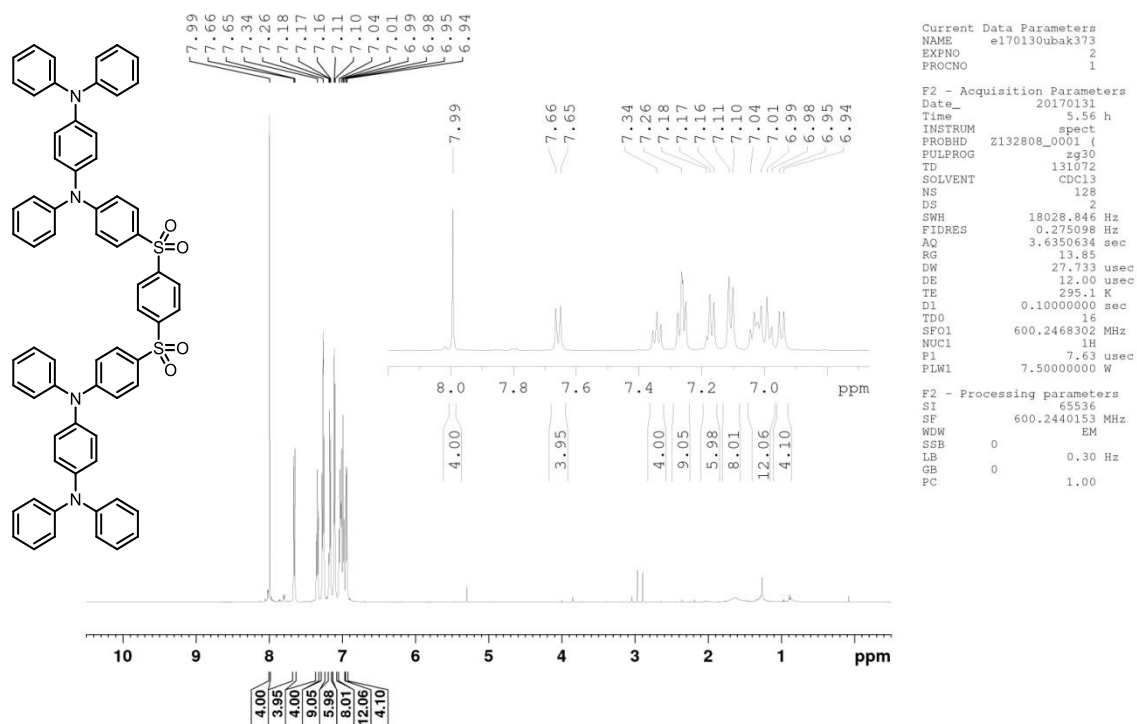
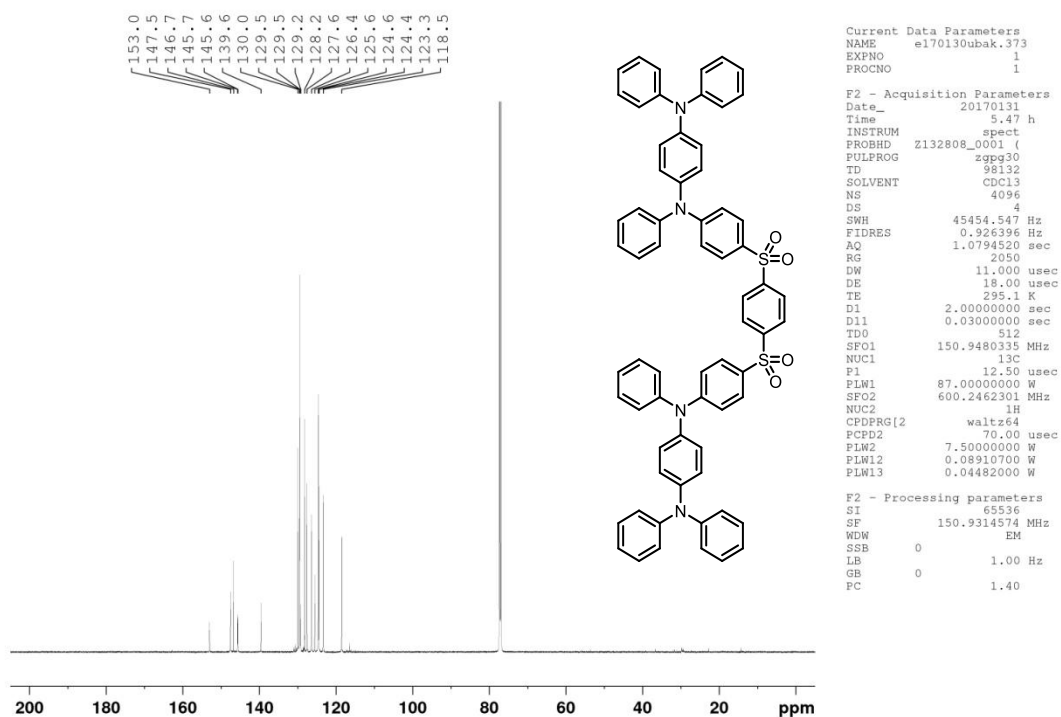
Abbildung 86: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von 46.Abbildung 87: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) von 46.

Abbildung 88: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6) von 47.Abbildung 89: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6) von 47.

Abbildung 90: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 48.Abbildung 91: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 48.

Abbildung 92: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 49.Abbildung 93: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 49.

Abbildung 94: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 50.Abbildung 95: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 50.

Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 52.Abbildung 97: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 52.

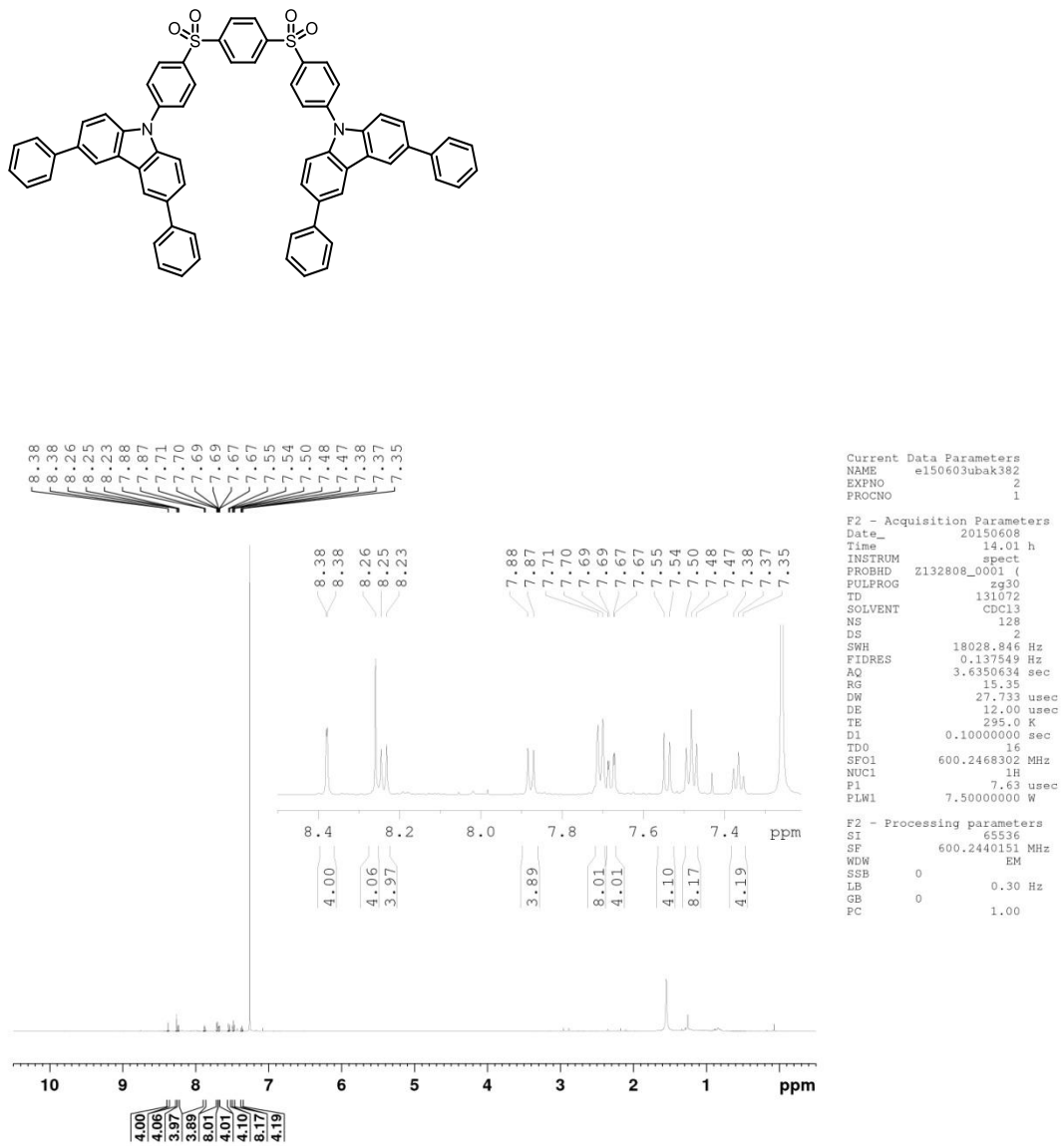
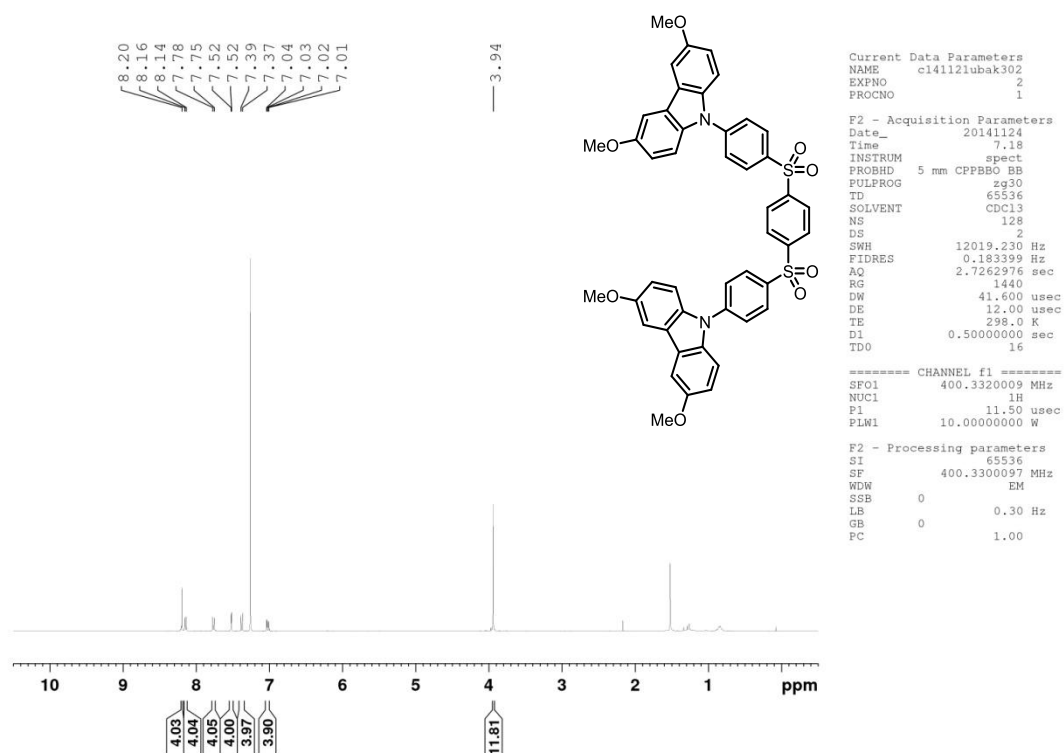
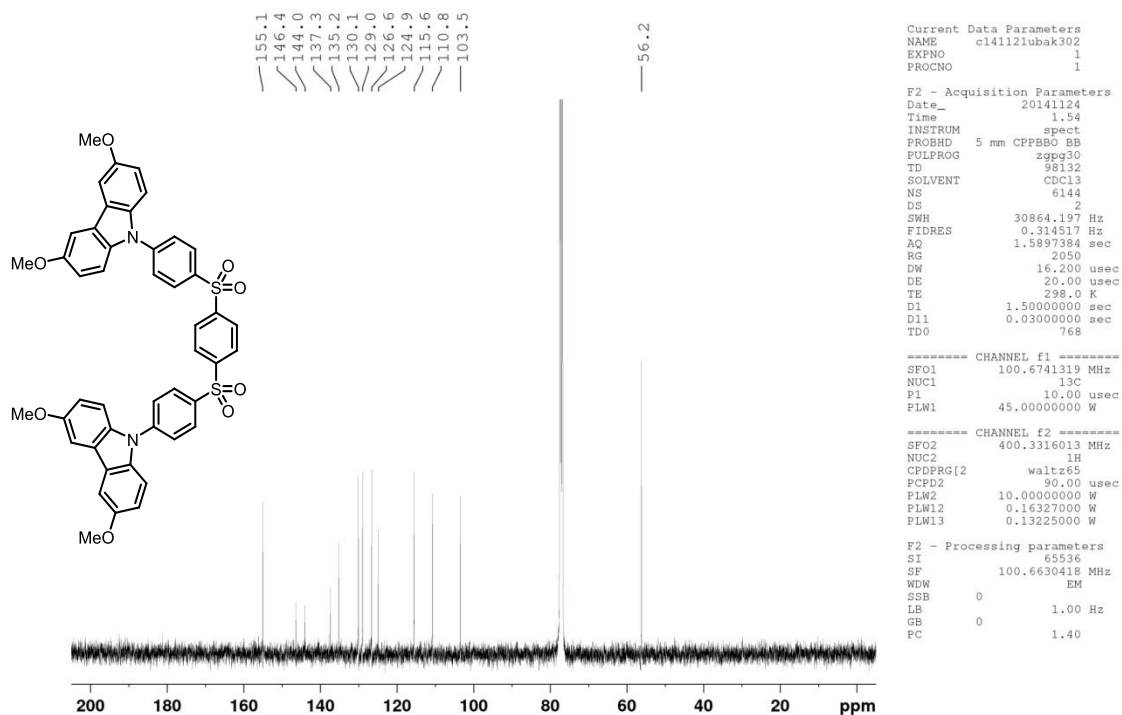
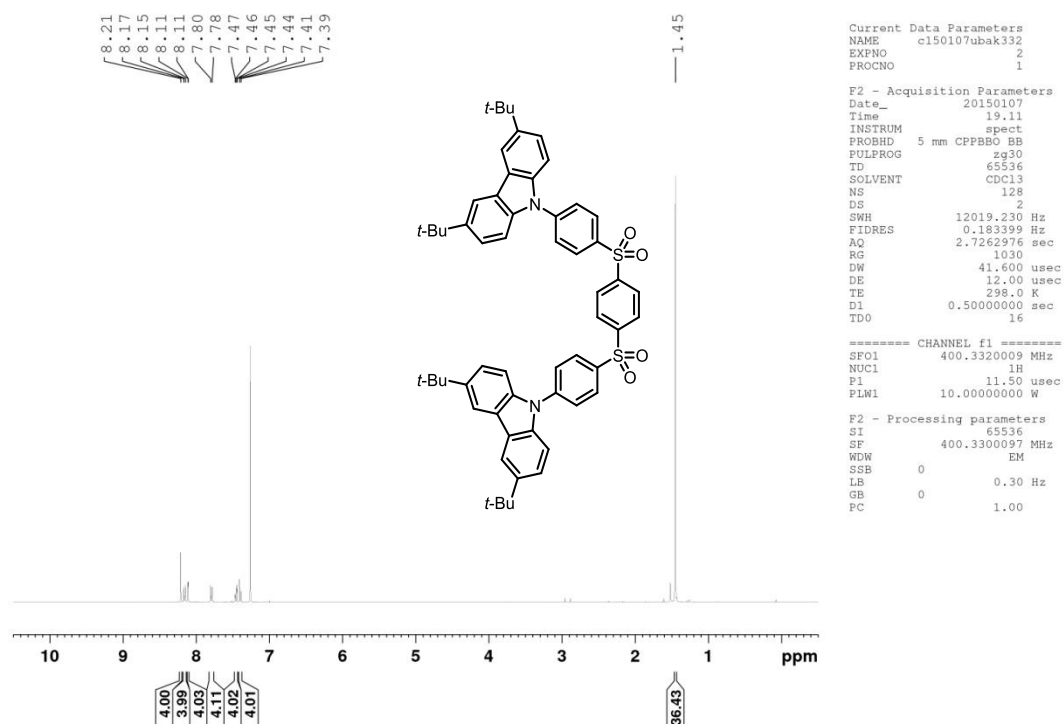
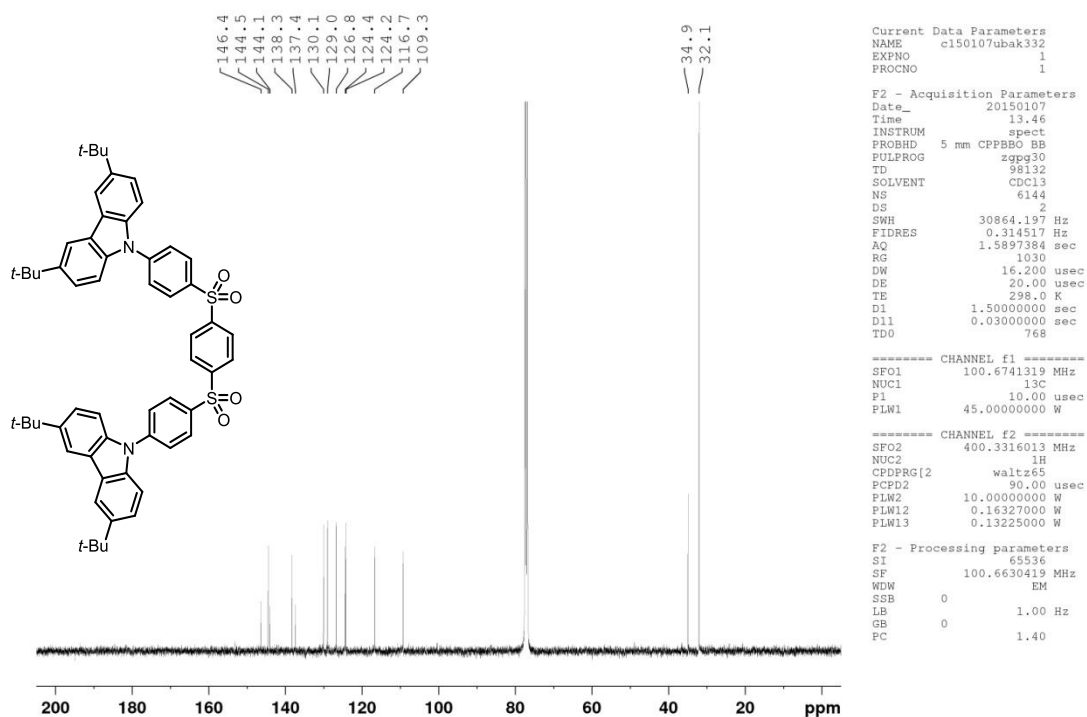


Abbildung 98: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **53**.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum gemessen werden.

Abbildung 99: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 54.Abbildung 100: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 54.

Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 55.Abbildung 102: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 55.

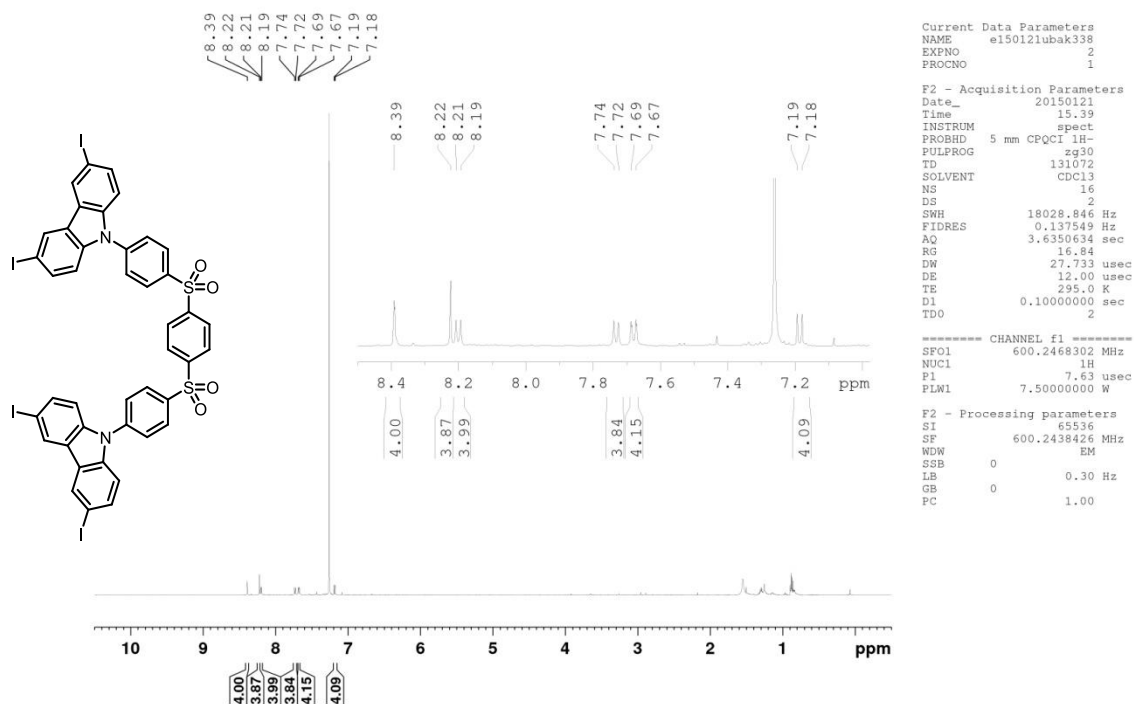


Abbildung 103: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **56**.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum gemessen werden.

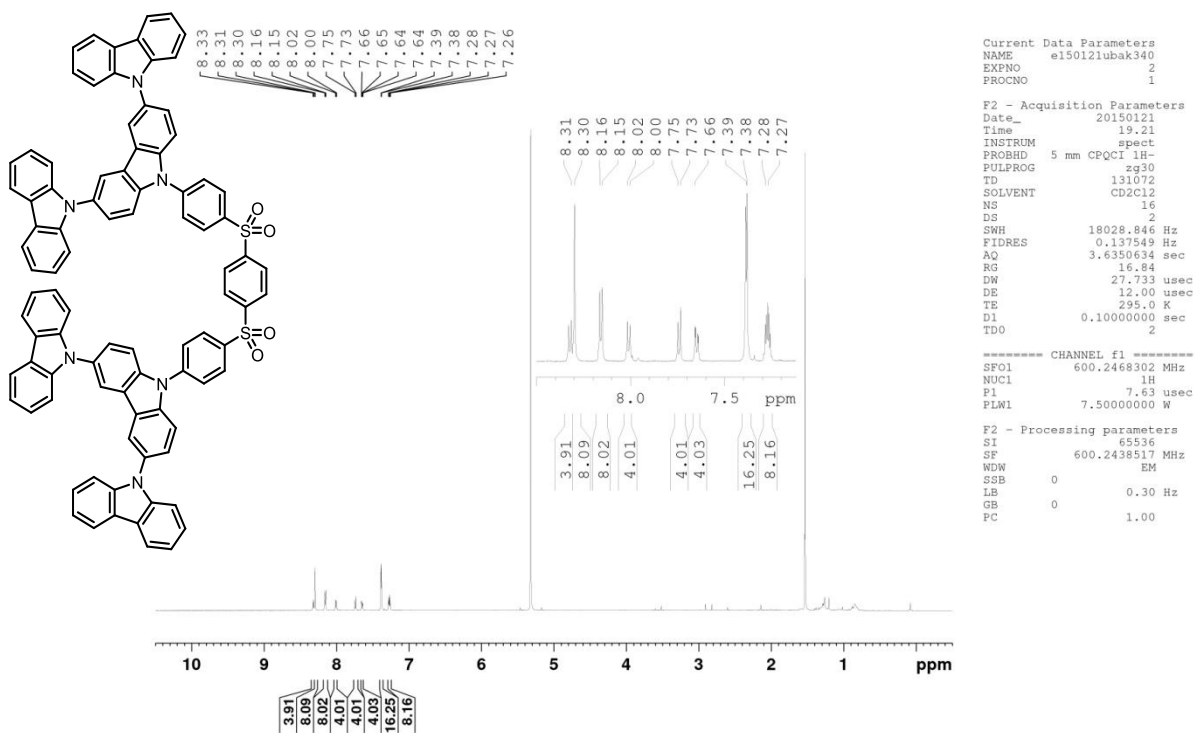


Abbildung 104: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von **57**.

Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum gemessen werden.

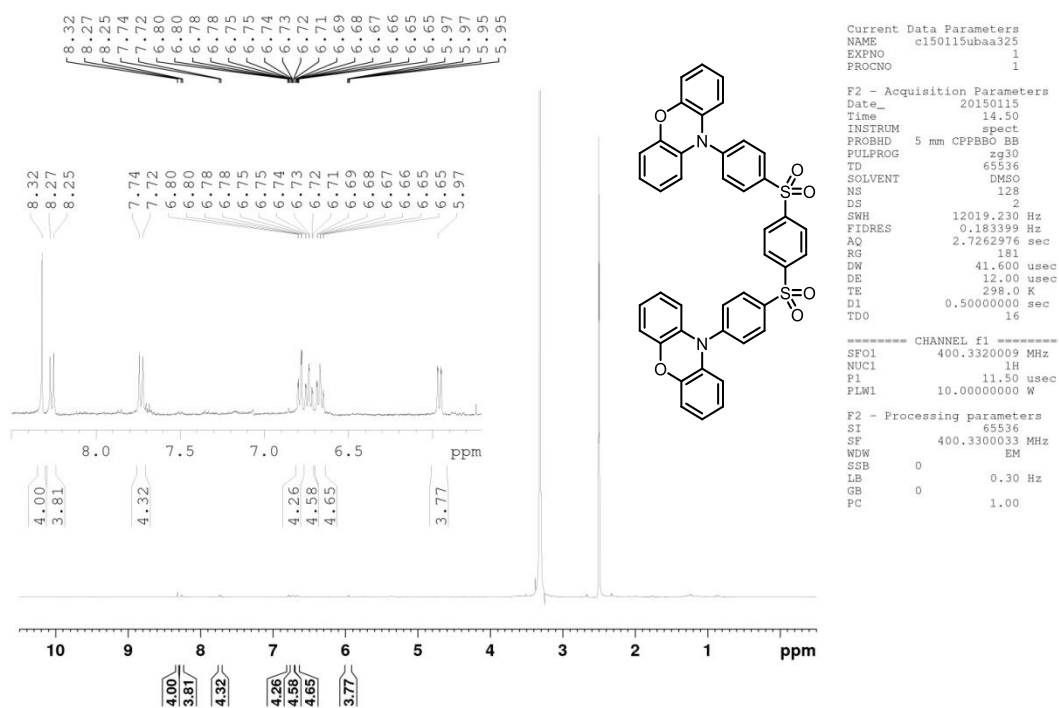


Abbildung 105: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) von **58**.

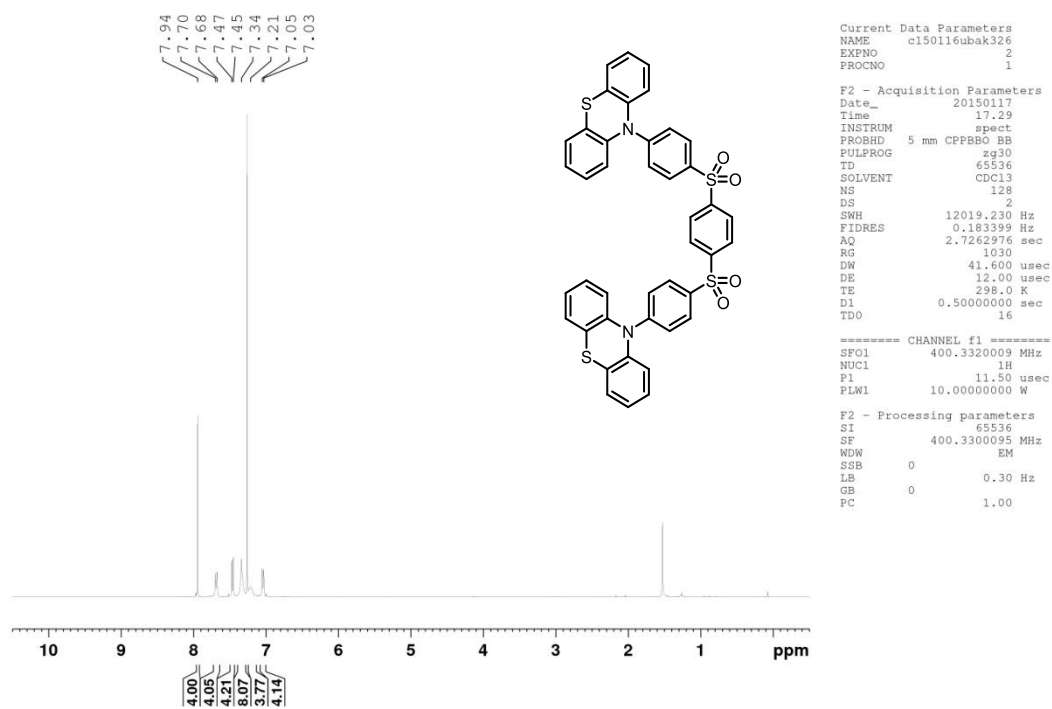
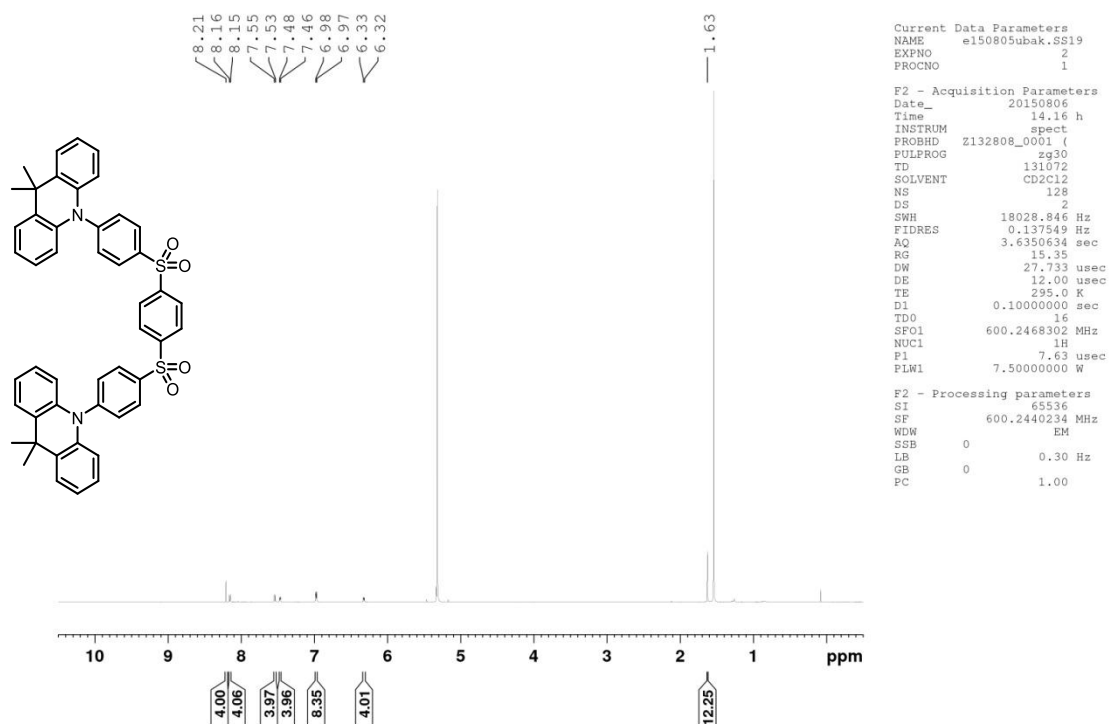
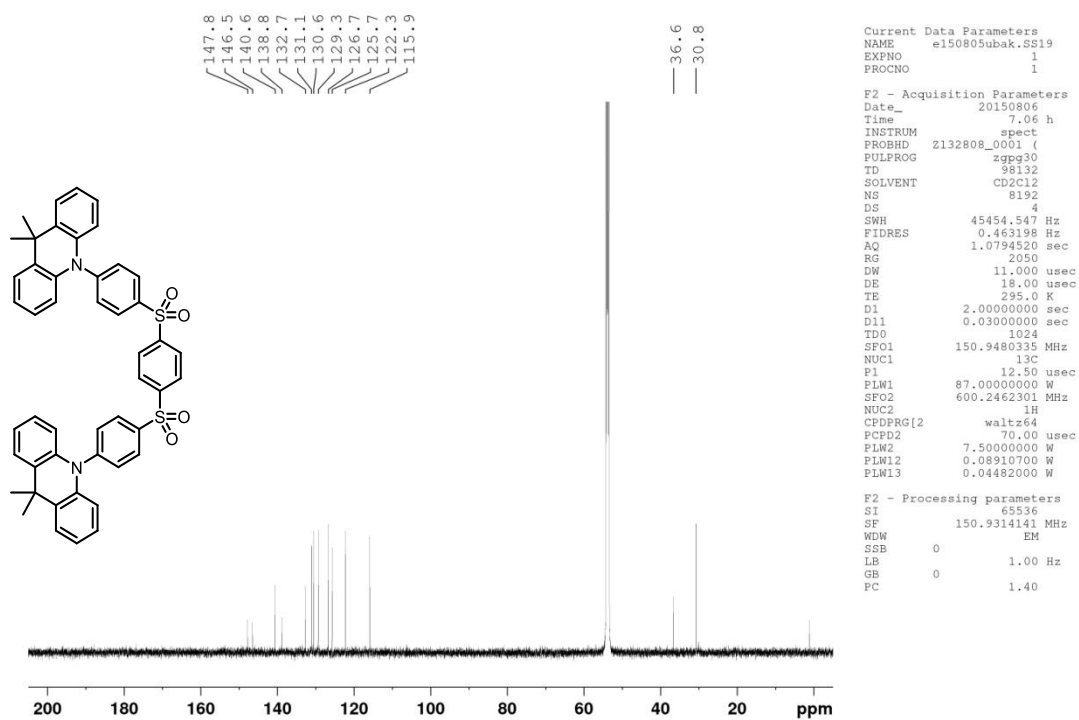
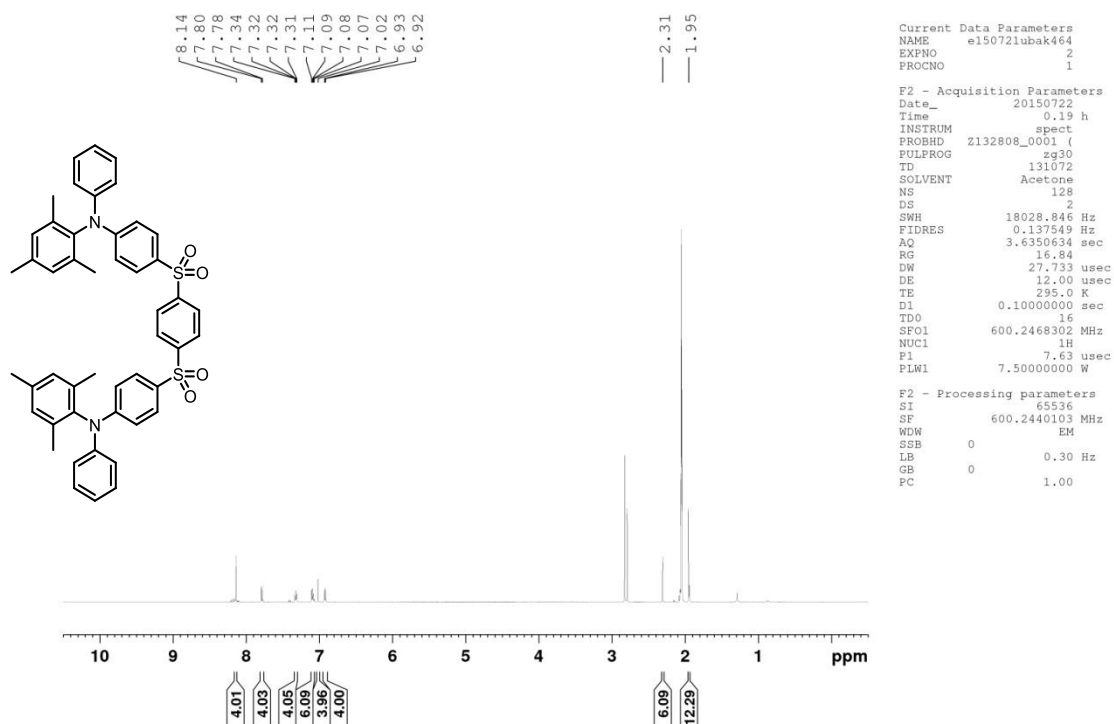
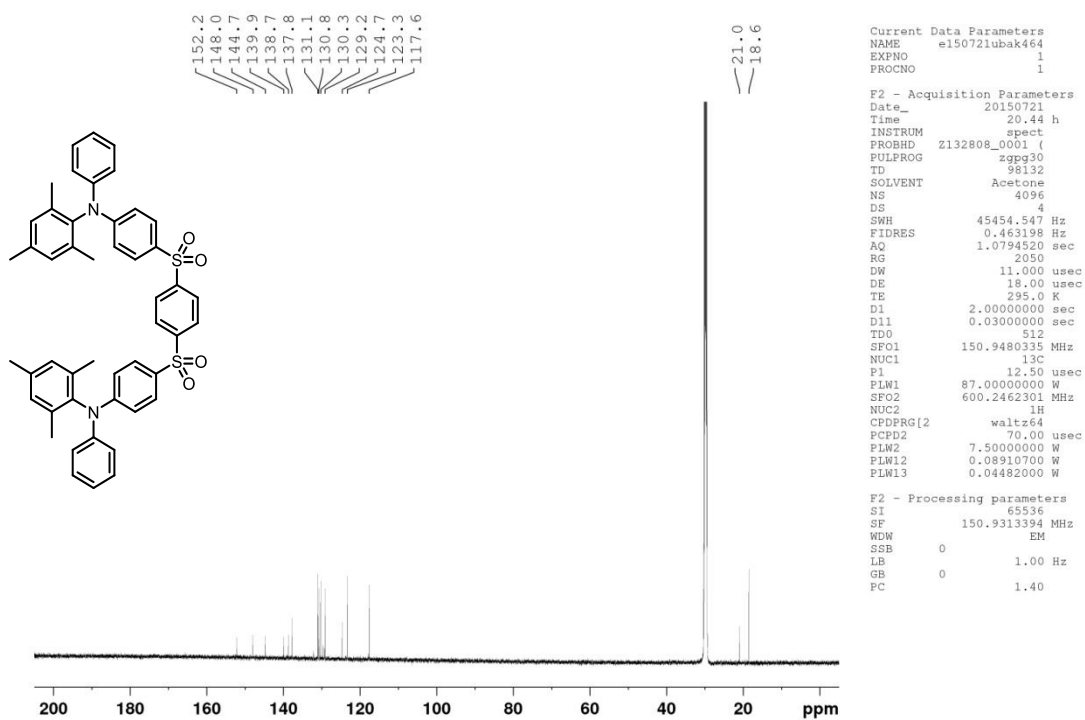
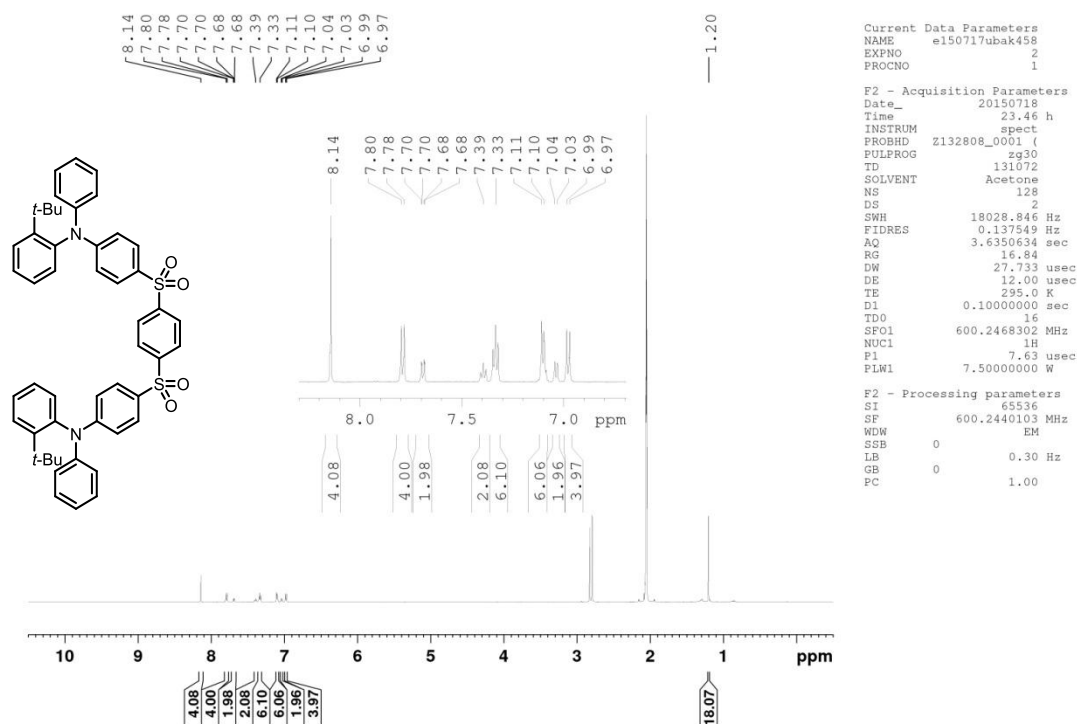
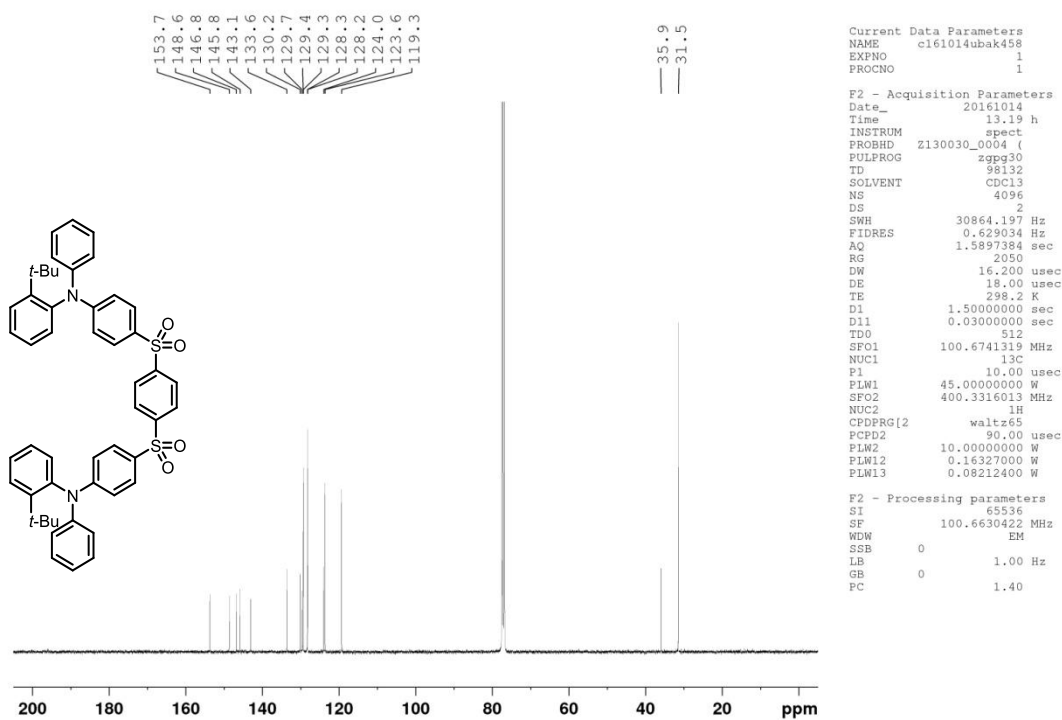


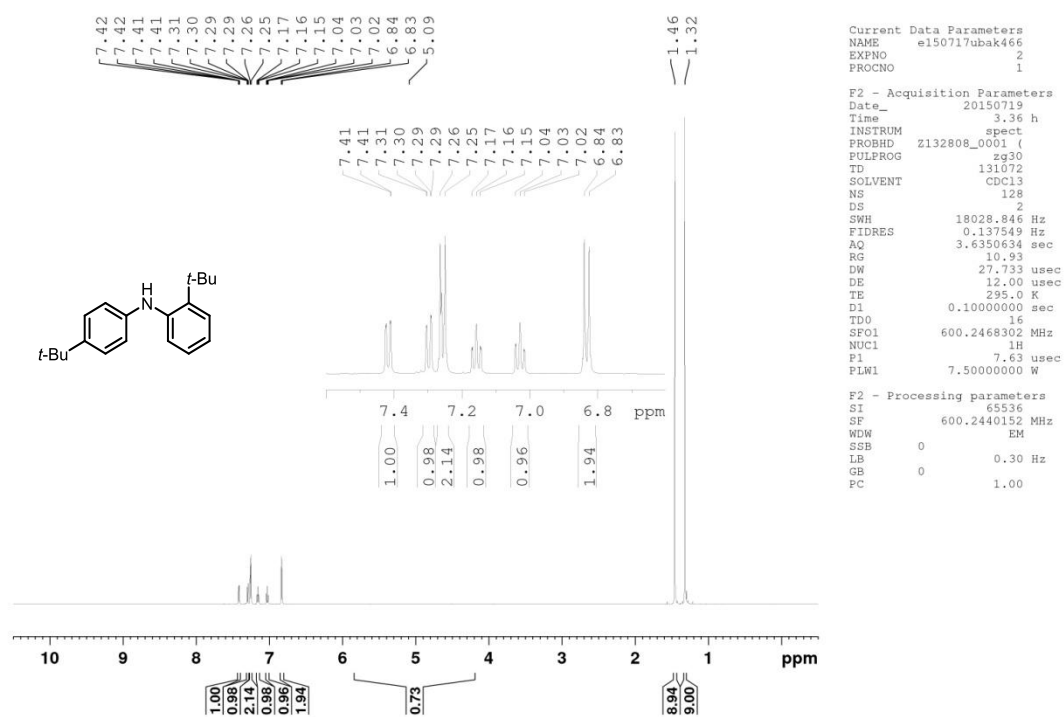
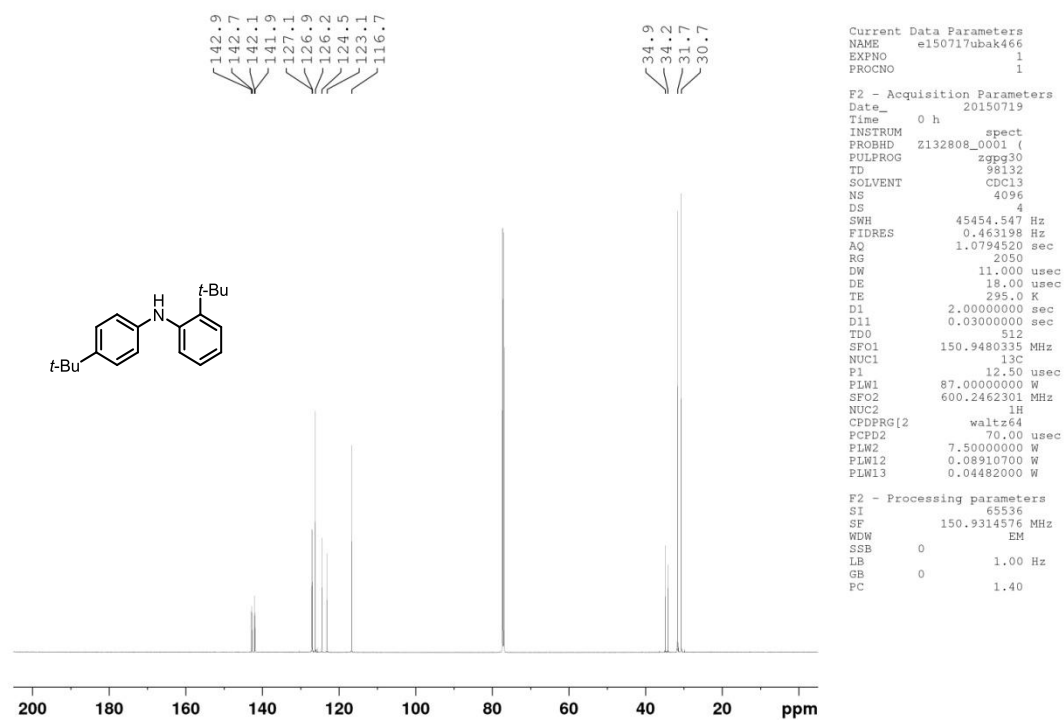
Abbildung 106: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **59**.

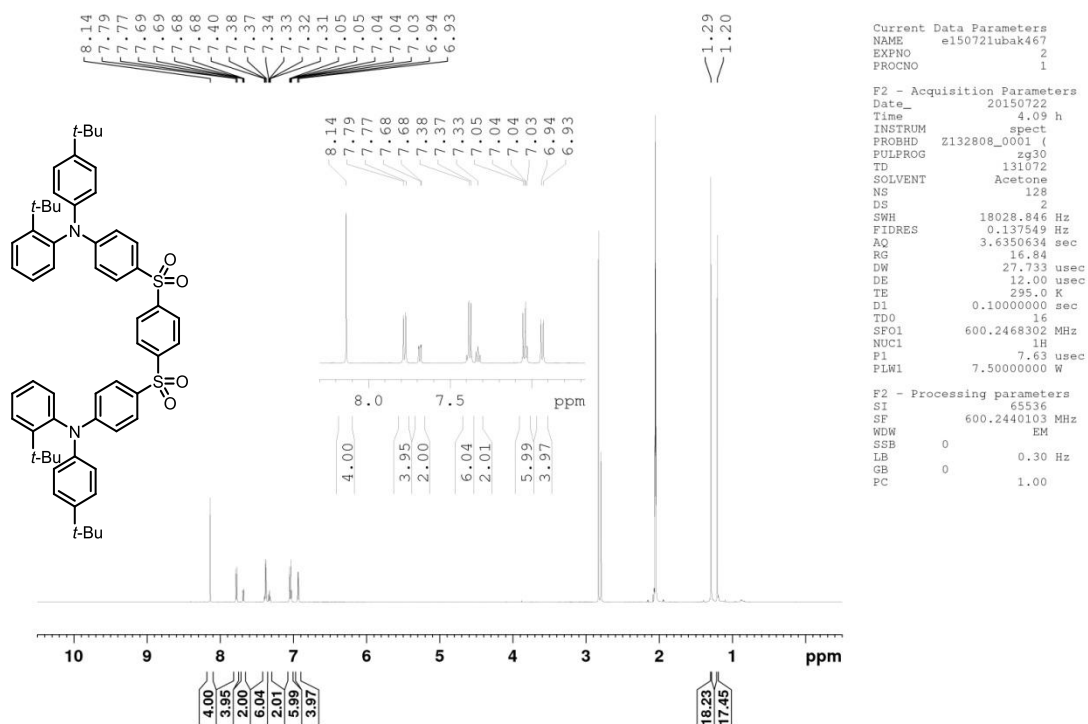
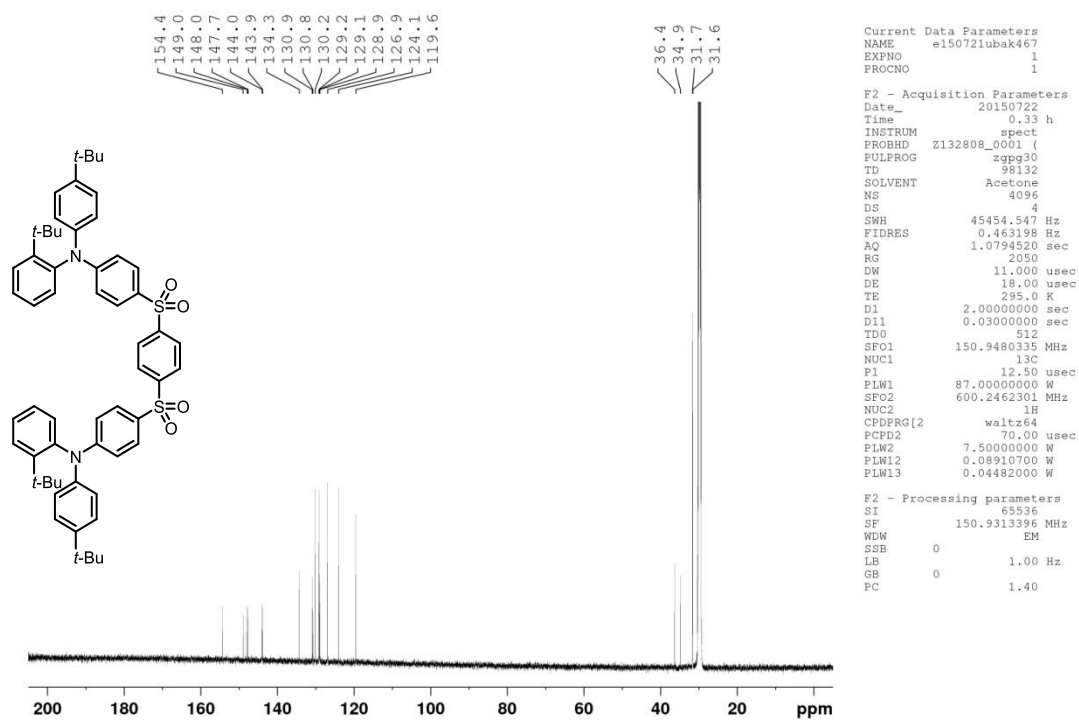
Auf Grund der schlechten Löslichkeit konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum gemessen werden.

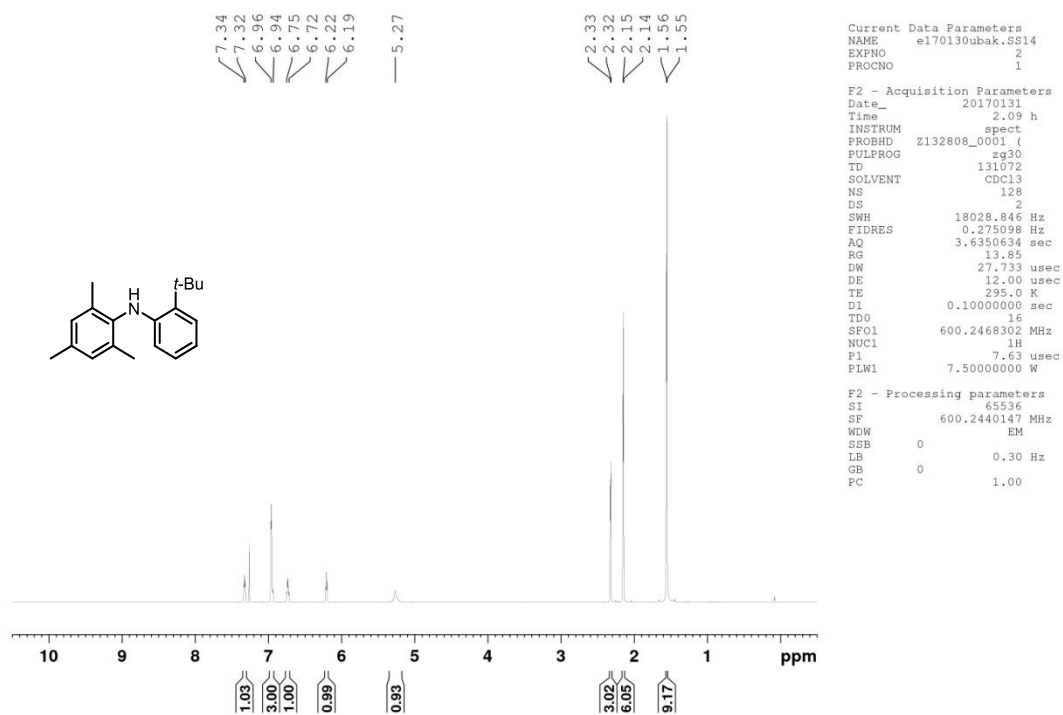
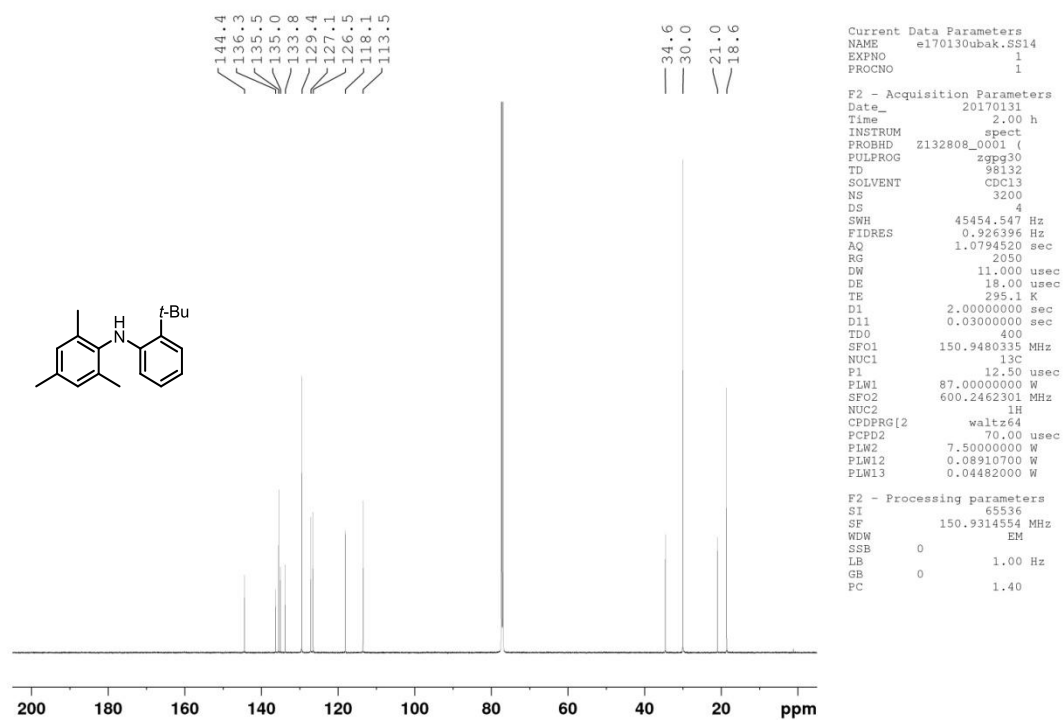
Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) von **60**.Abbildung 108: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2) von **60**.

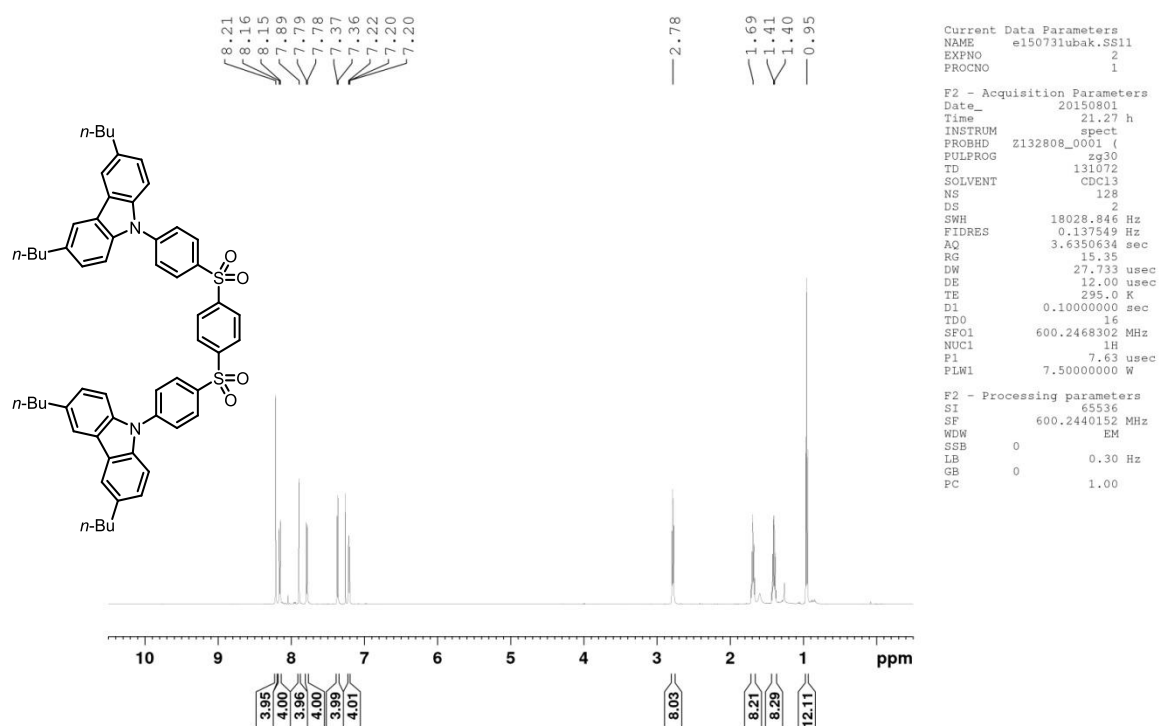
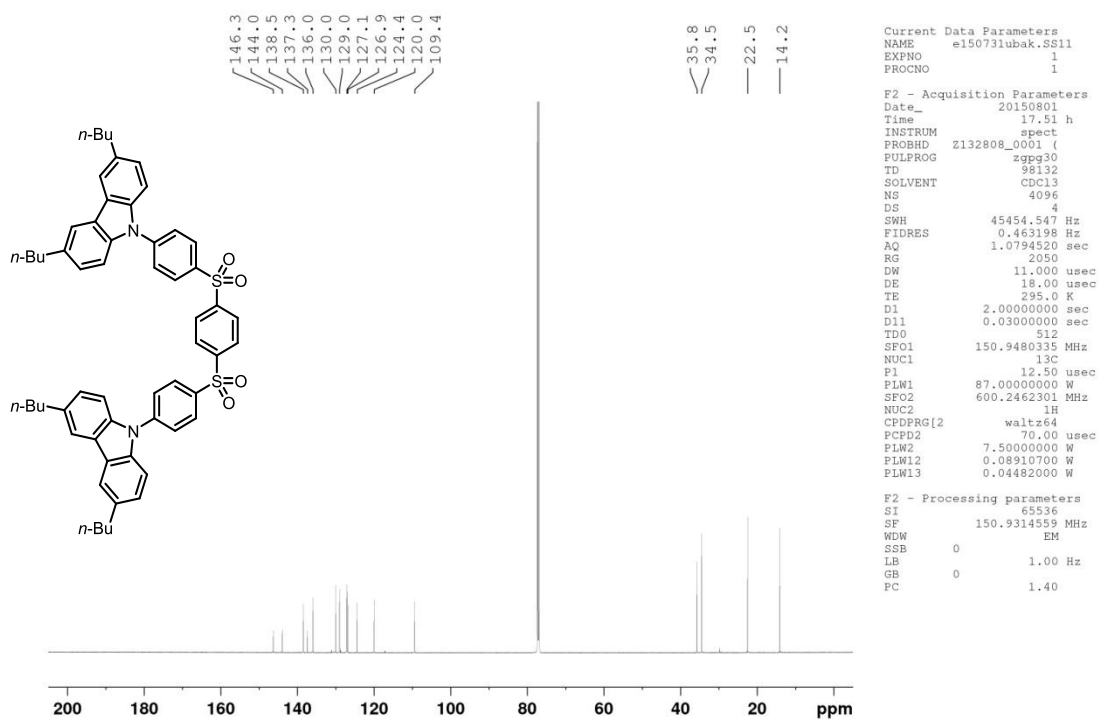
Abbildung 109: ¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆) von 67.Abbildung 110: ¹³C-NMR (150 MHz, Aceton-d₆) von 67.

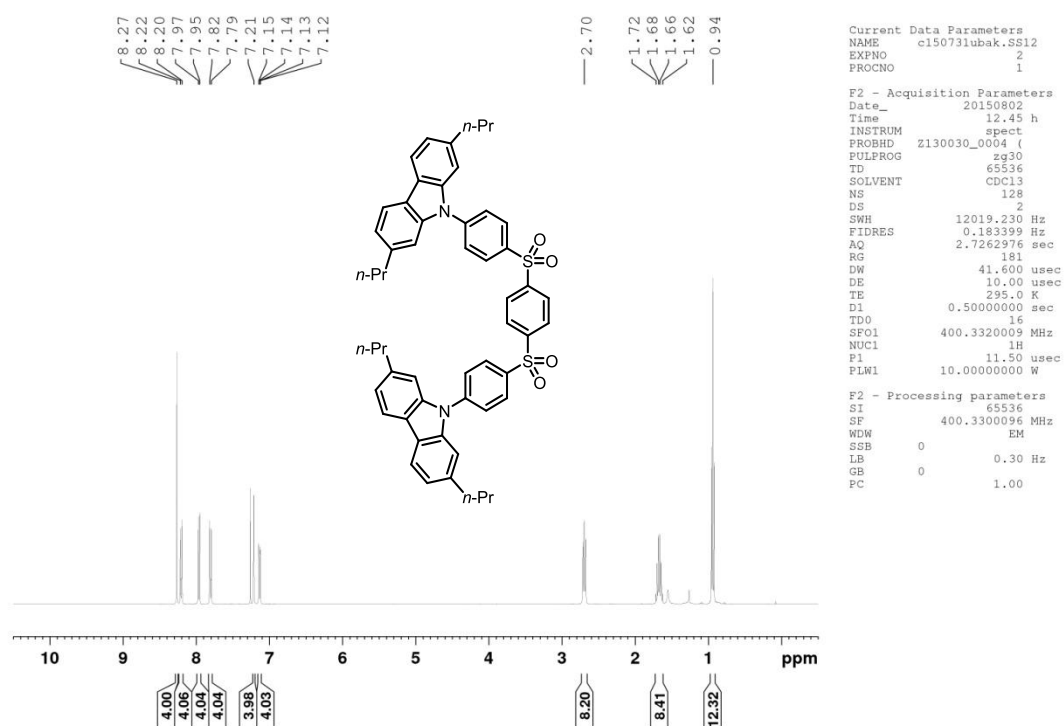
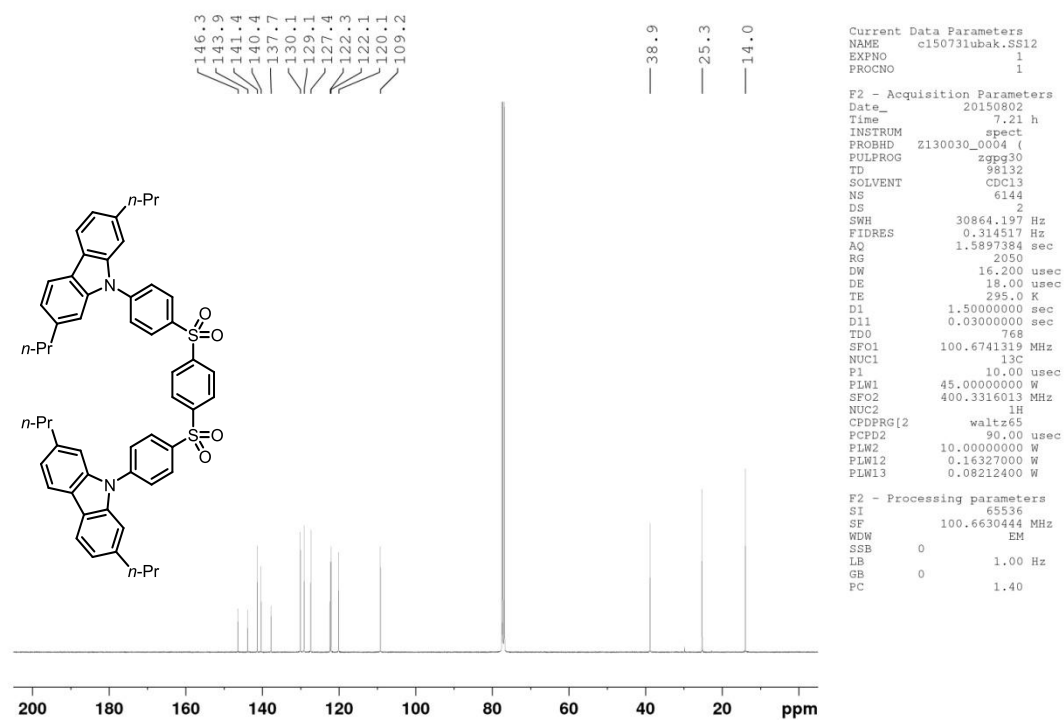
Abbildung 111: ¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆) von 71.Abbildung 112: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 71.

Abbildung 113: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 72.Abbildung 114: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 72.

Abbildung 115: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6) von 73.Abbildung 116: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6) von 73.

Abbildung 117: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 74.Abbildung 118: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 74.

Abbildung 119: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 78.Abbildung 120: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 78.

Abbildung 121: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **79**.Abbildung 122: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von **79**.

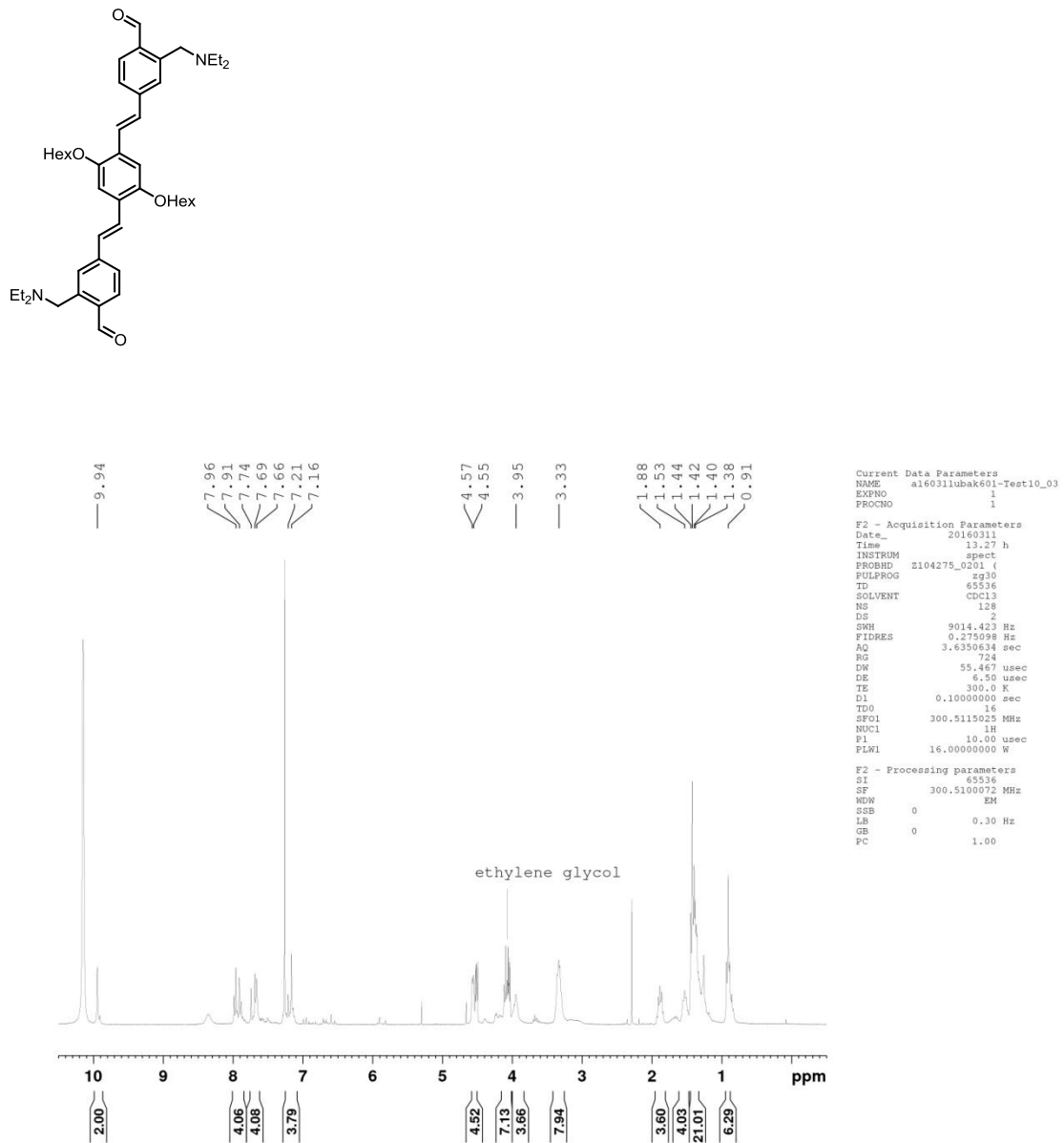


Abbildung 123: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **80**.

Auf Grund der Instabilität konnte kein ¹³C-NMR Spektrum gemessen werden.

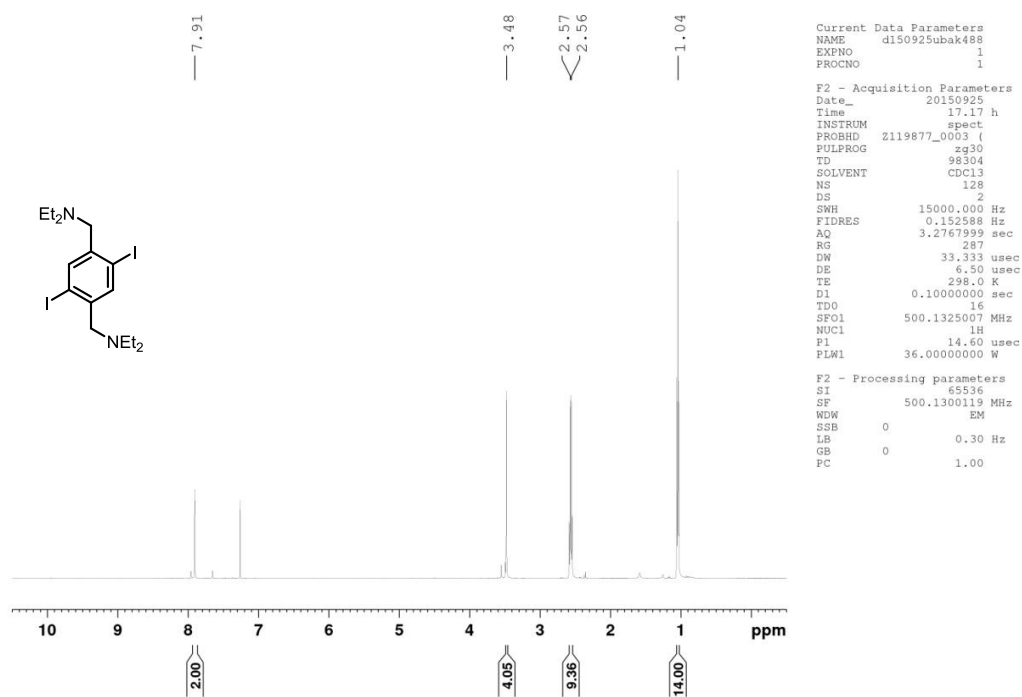


Abbildung 124: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von **83**.

Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung und Analytik für die nächste Stufe eingesetzt.

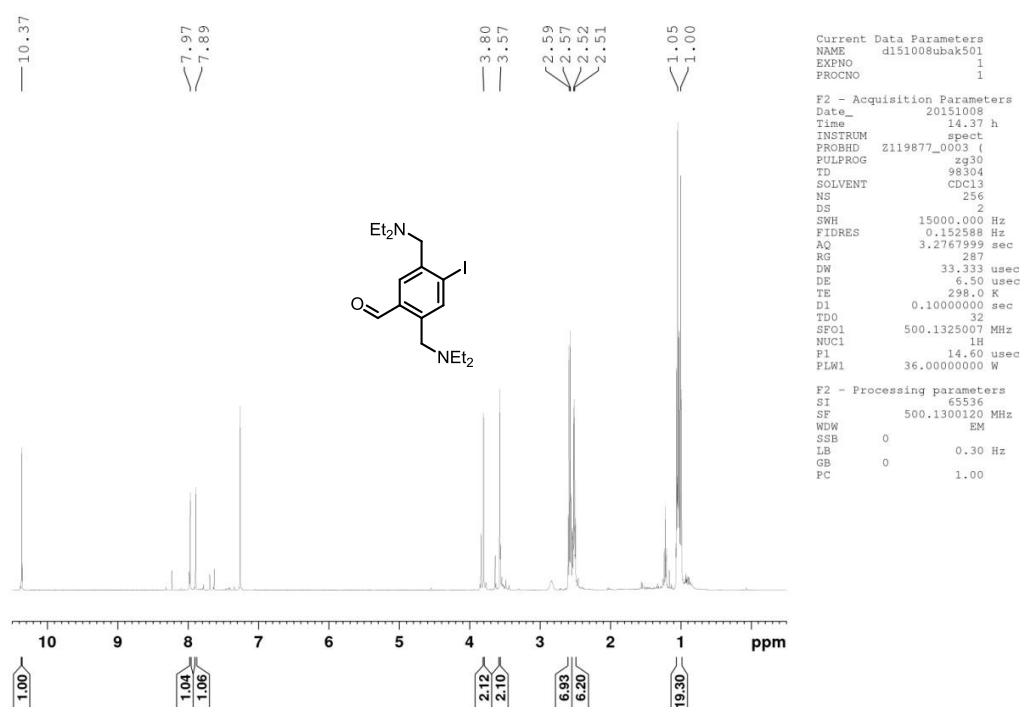
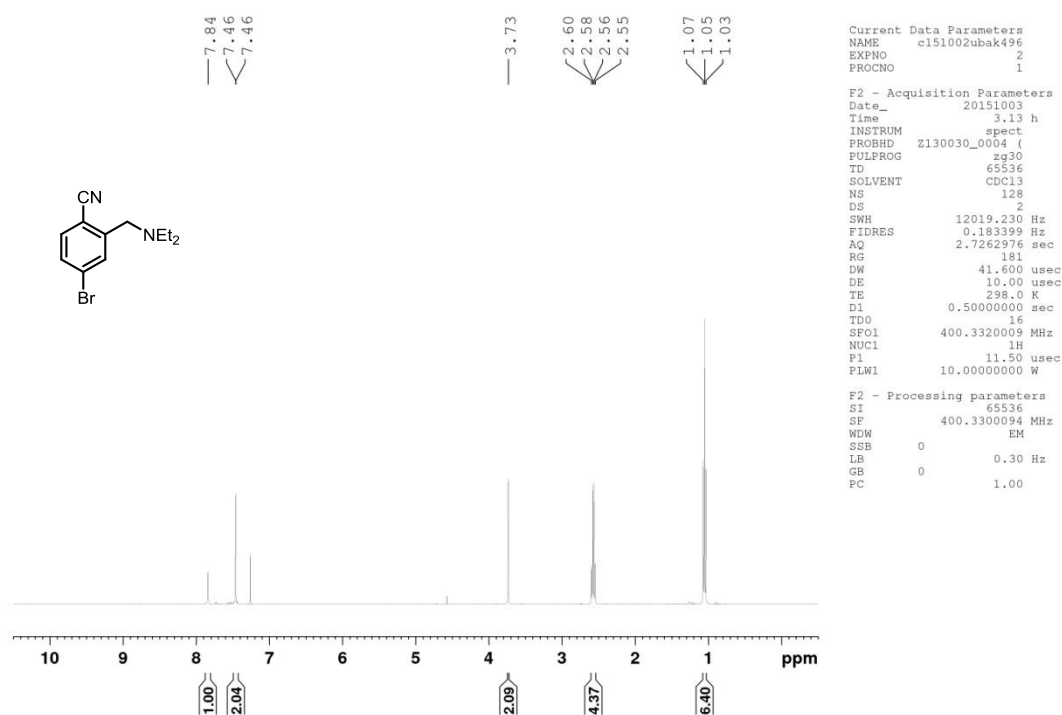
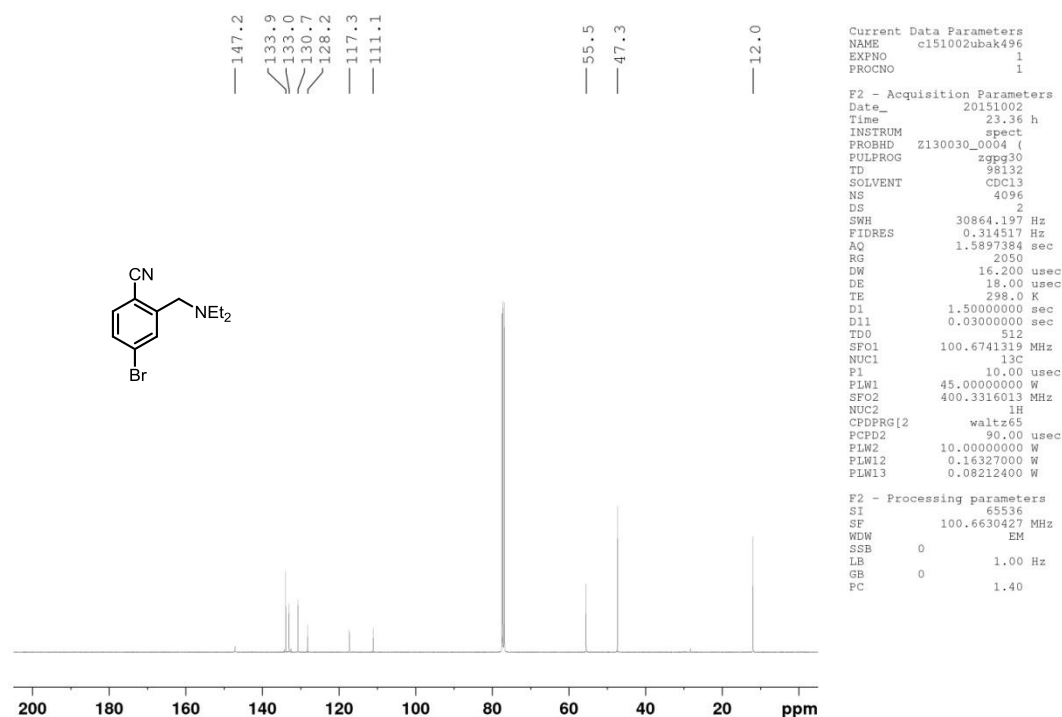
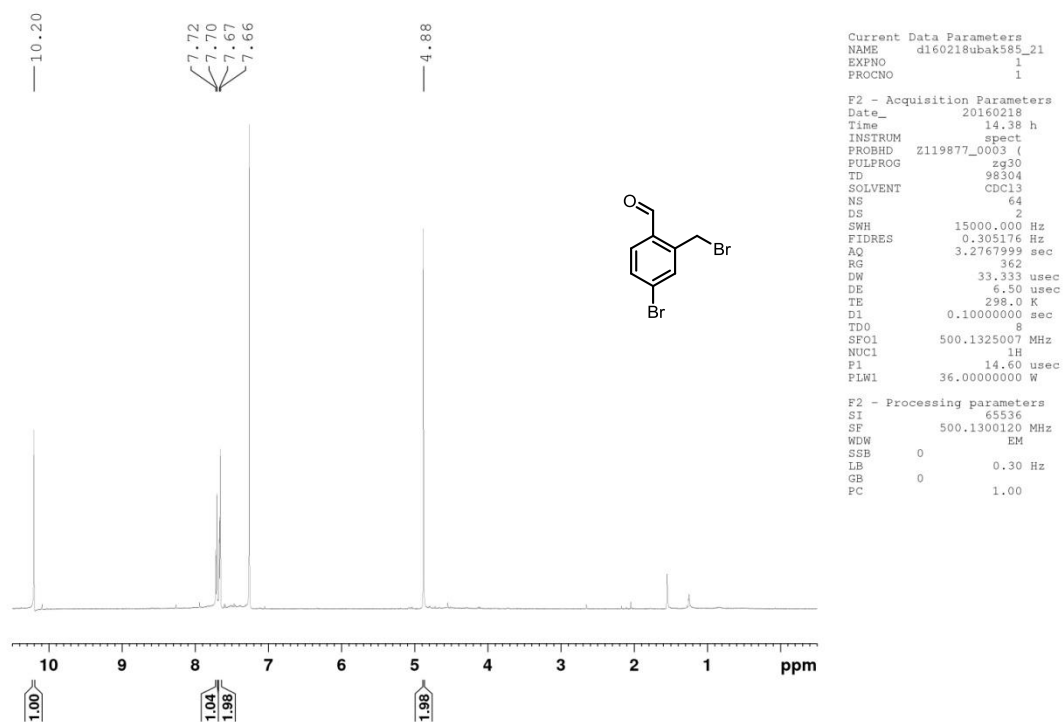
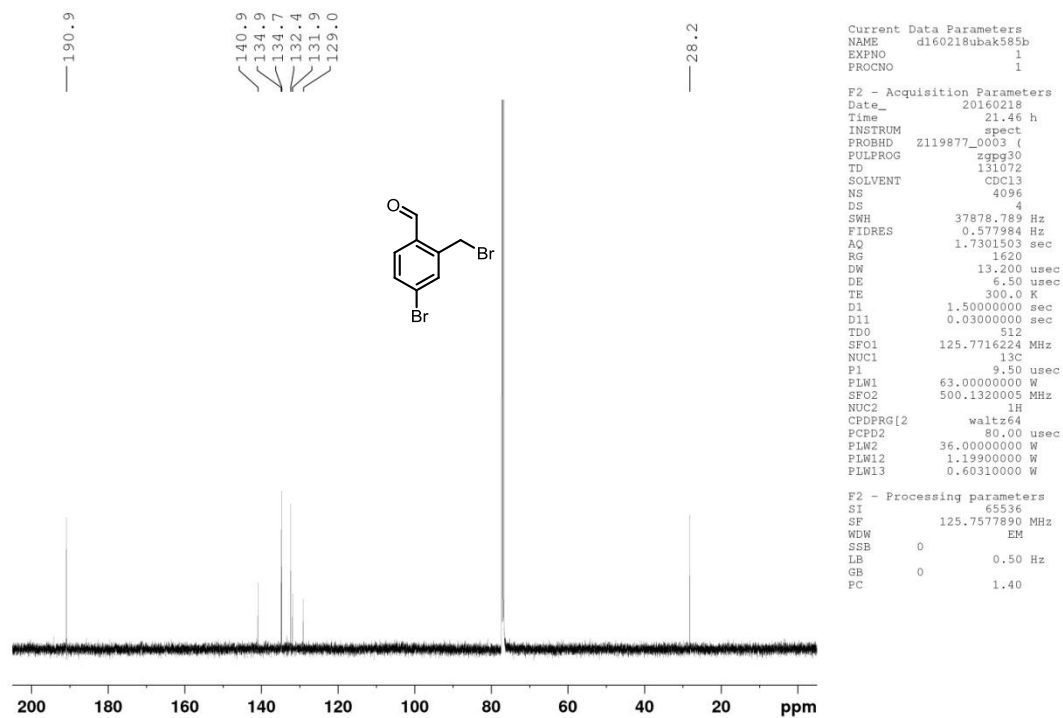
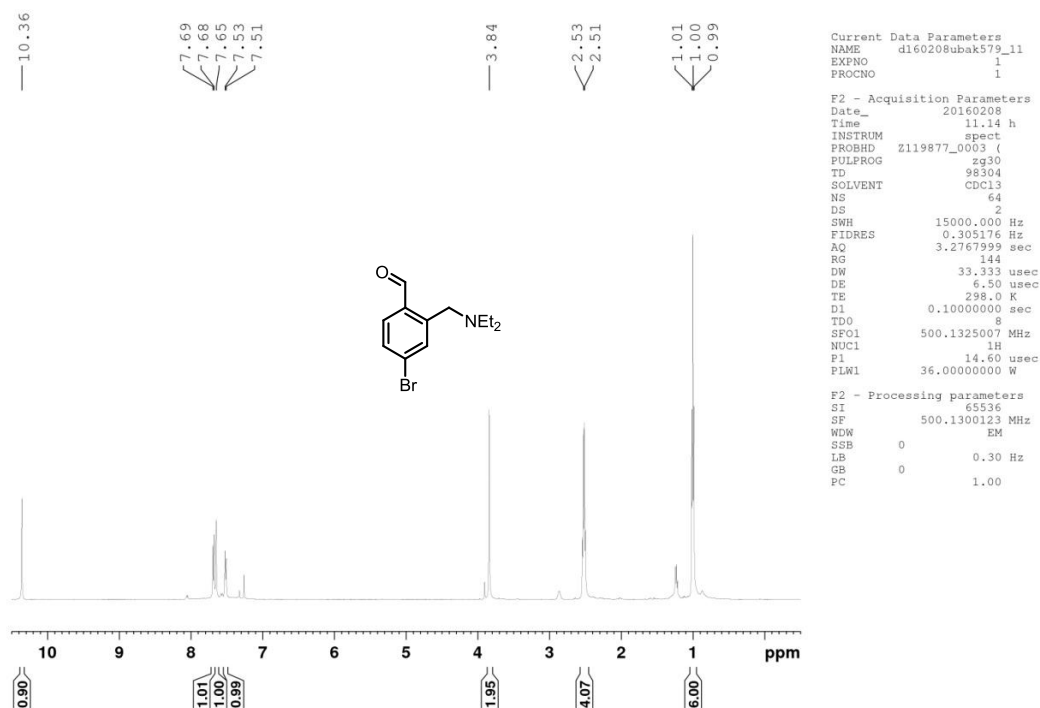
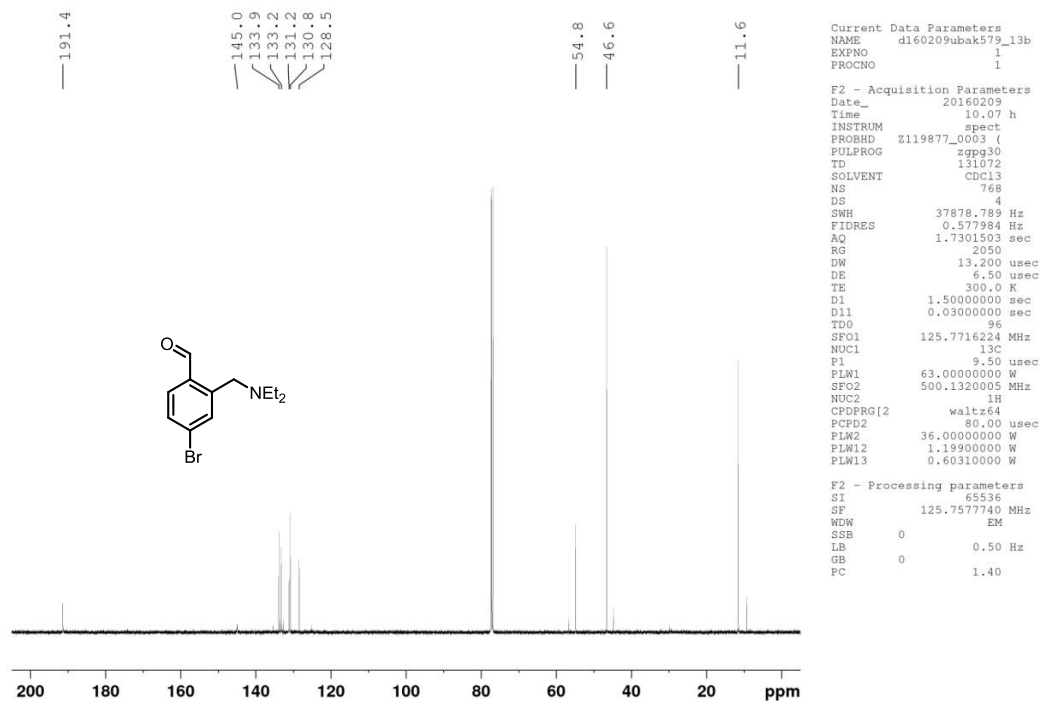


Abbildung 125: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von **84**.

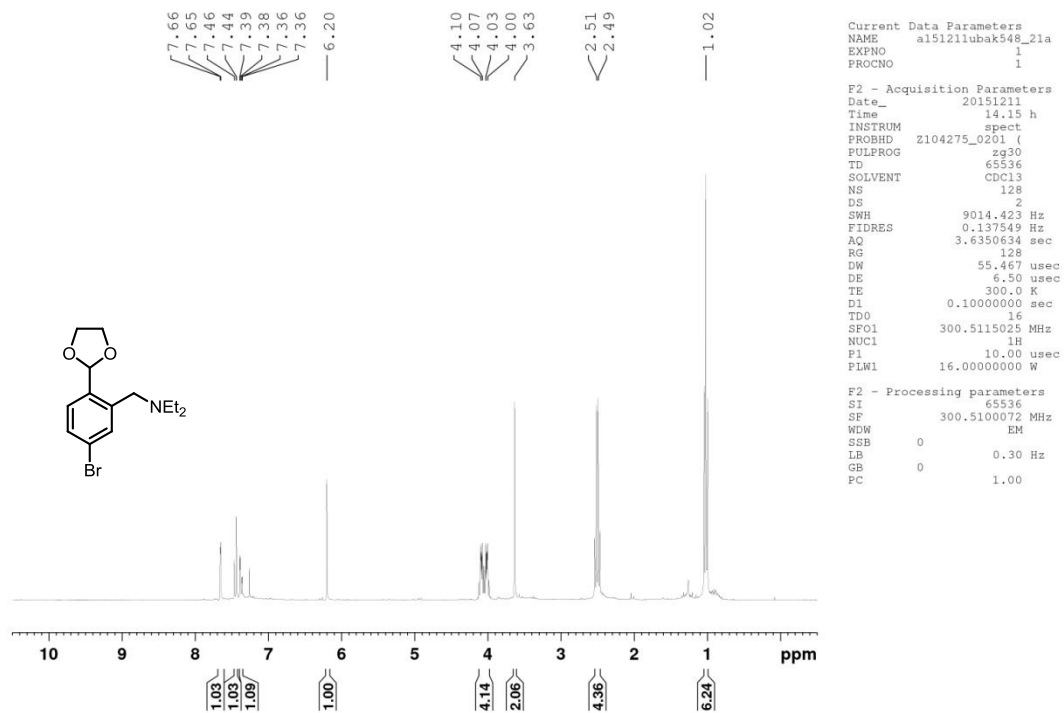
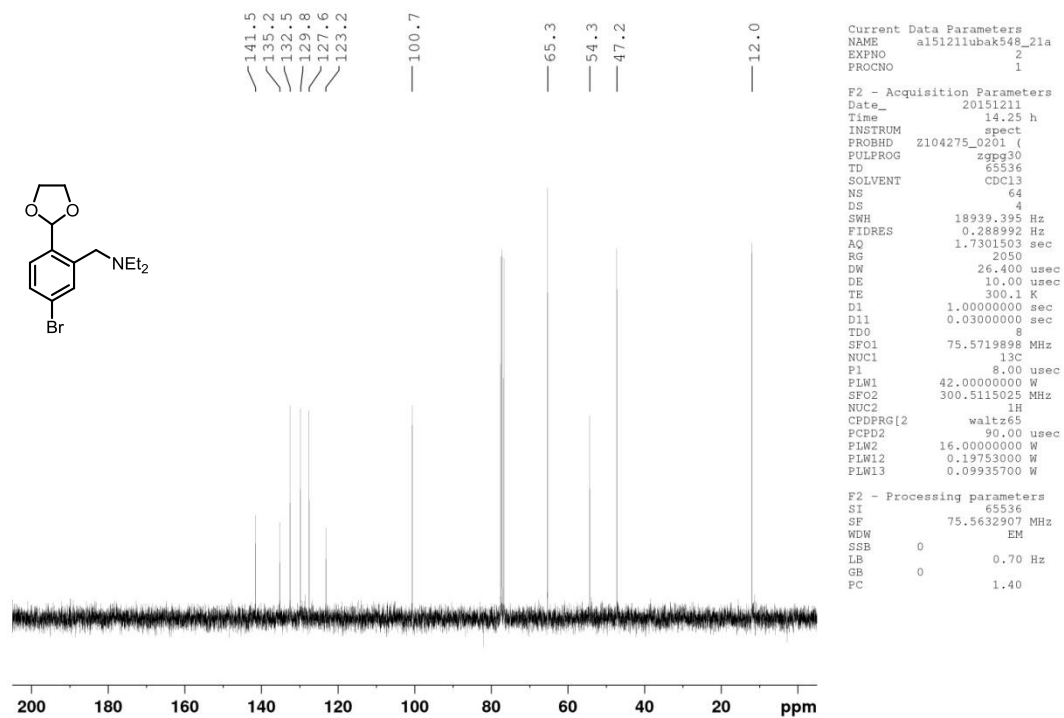
Auf Grund der Instabilität wurde das Produkt ohne weitere Aufarbeitung und Analytik für die nächste Stufe eingesetzt.

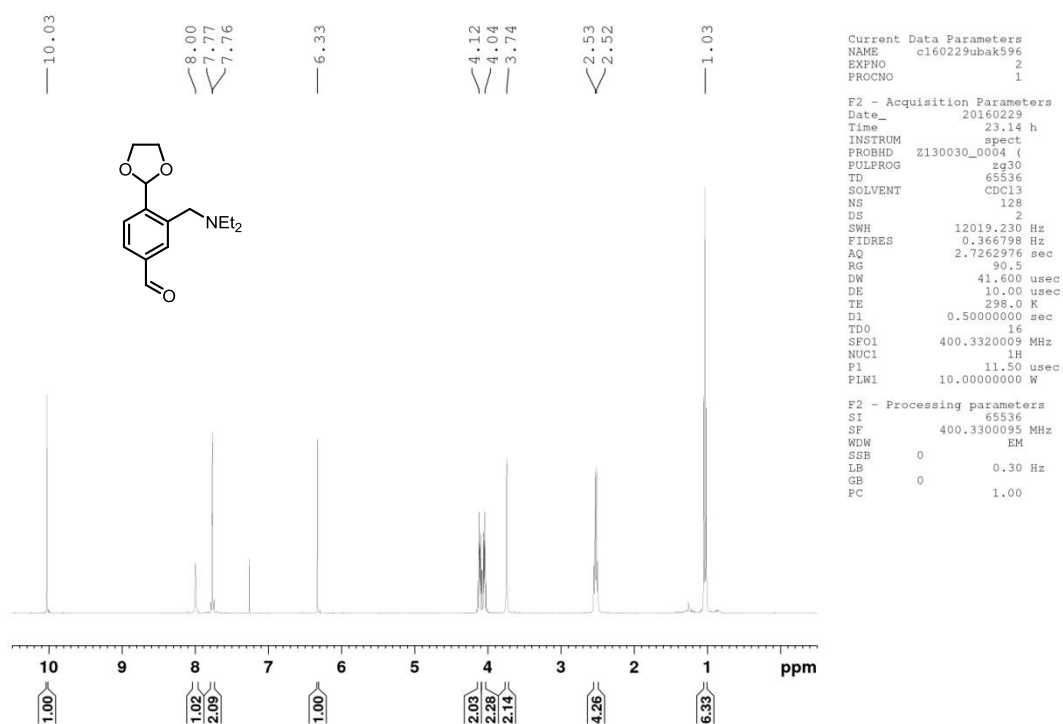
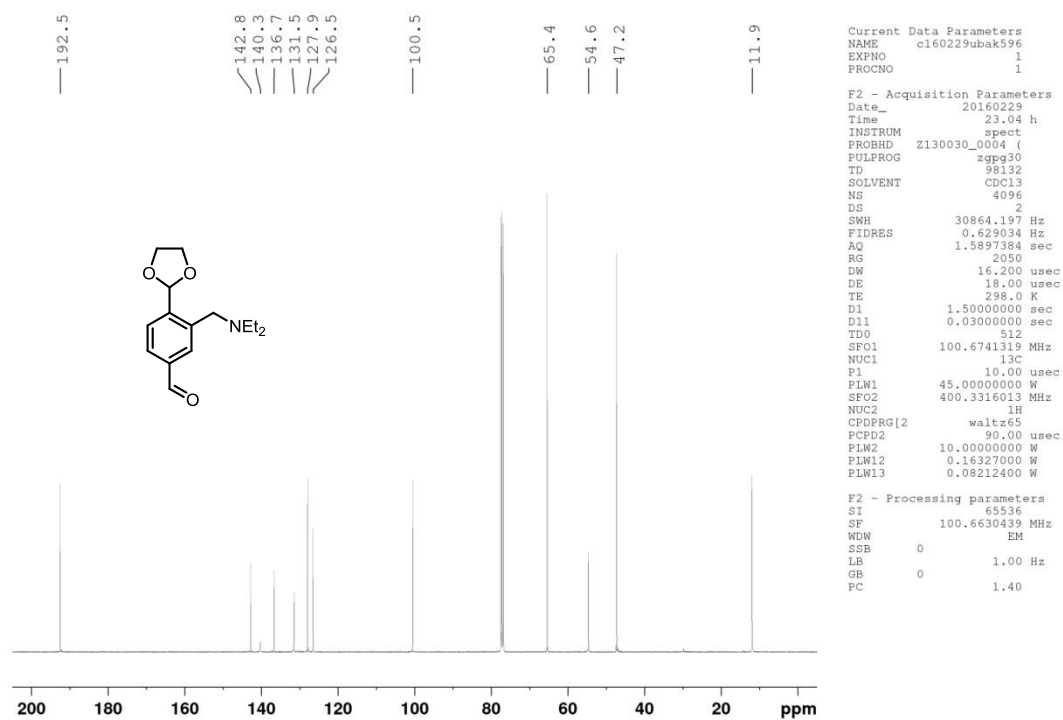
Abbildung 126: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von **89**.Abbildung 127: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) von **89**.

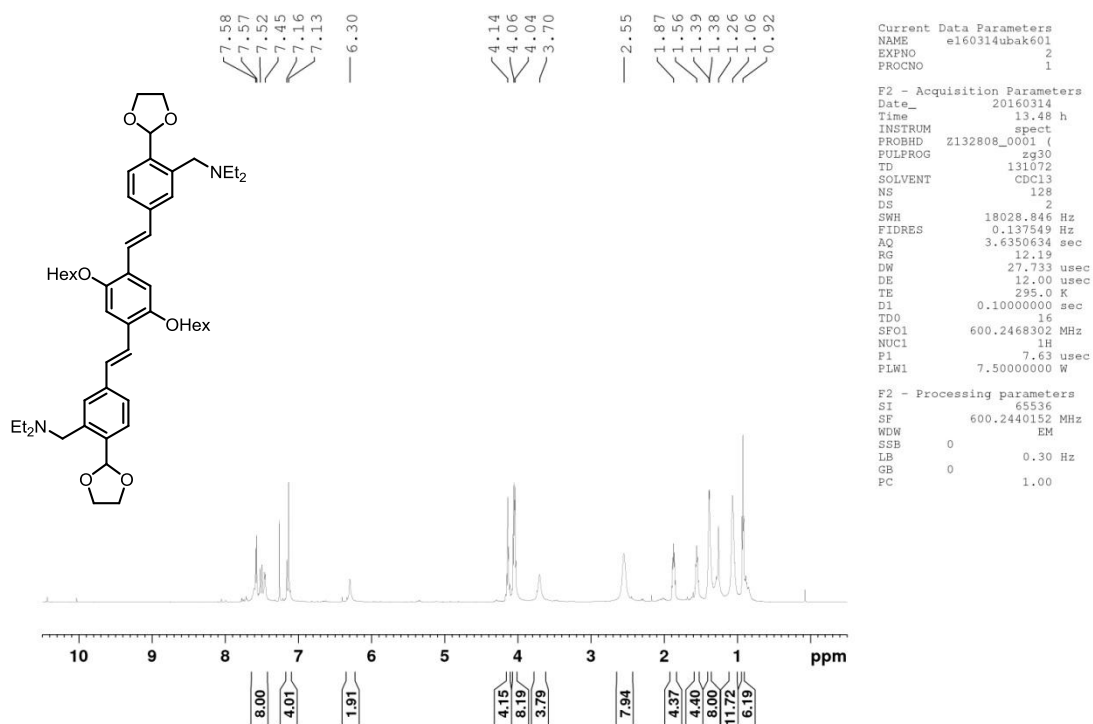
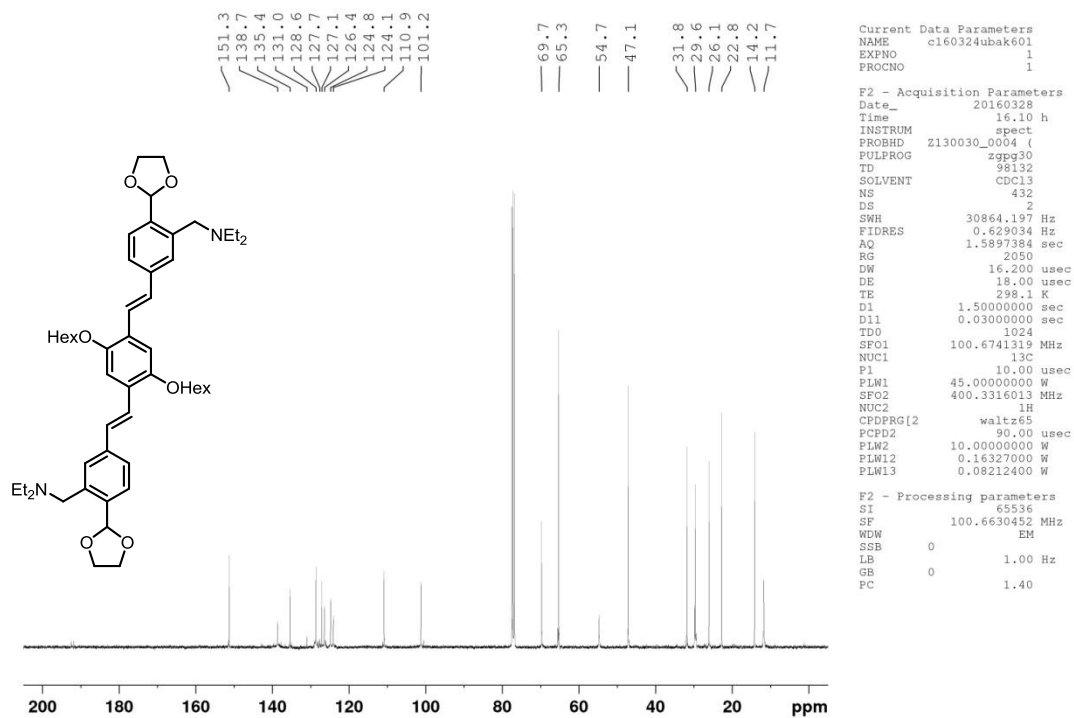
Abbildung 128: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von **90**.Abbildung 129: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) von **90**.

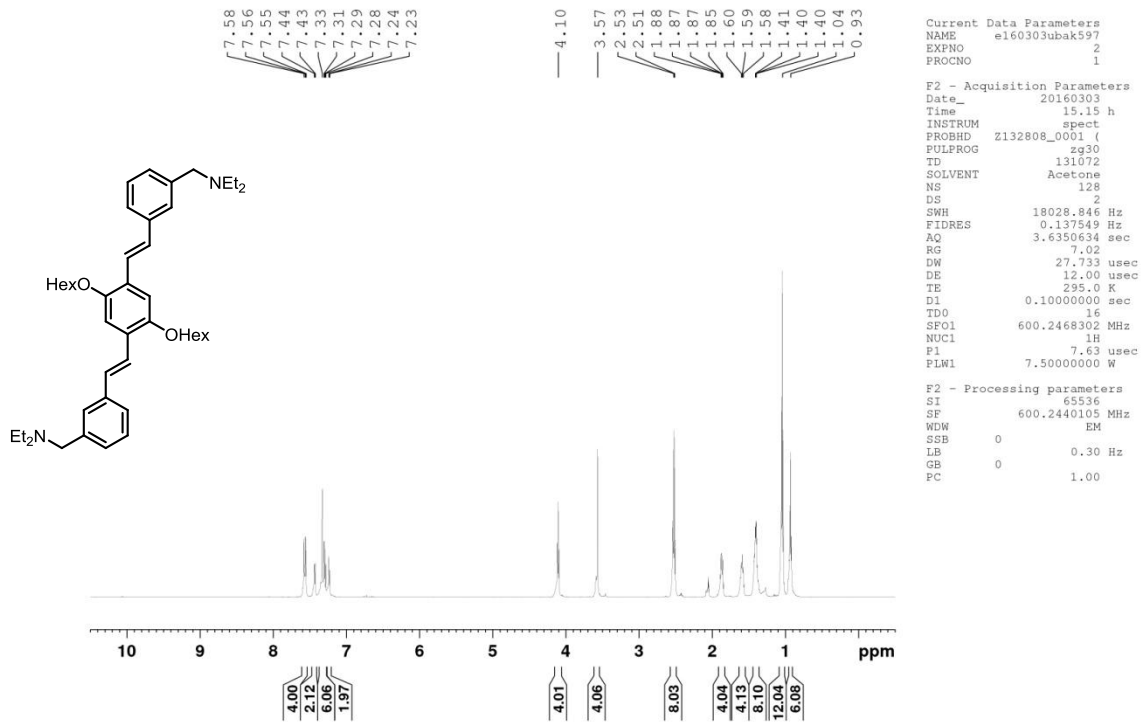
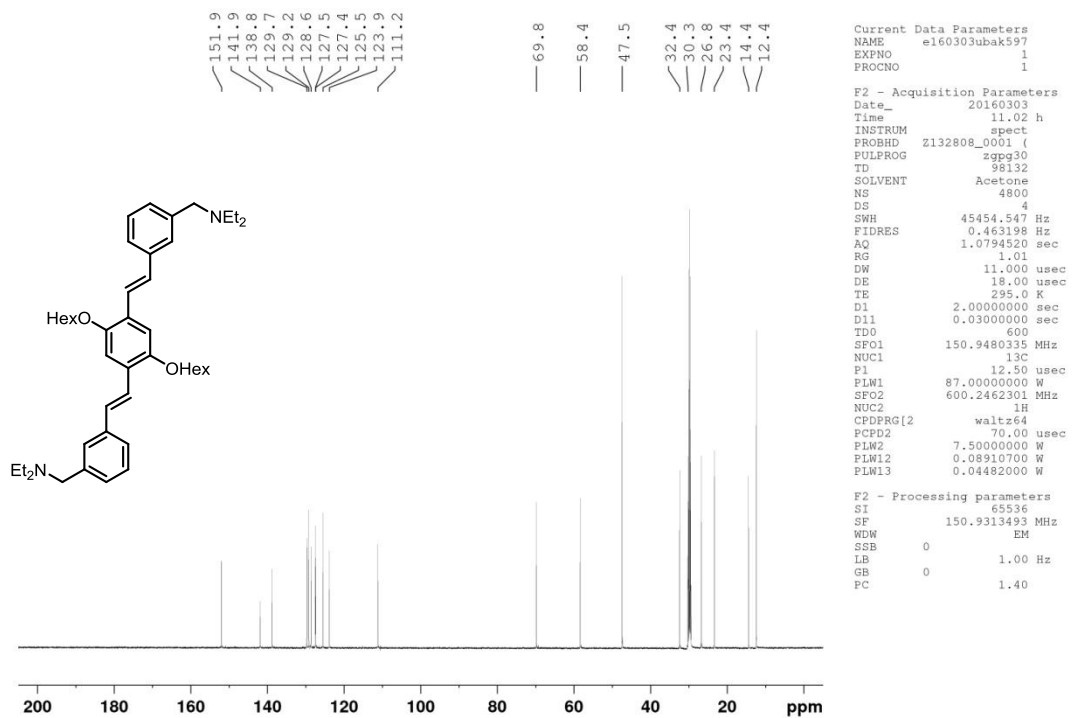
Abbildung 130: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) von **92**.Abbildung 131: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) von **92**.

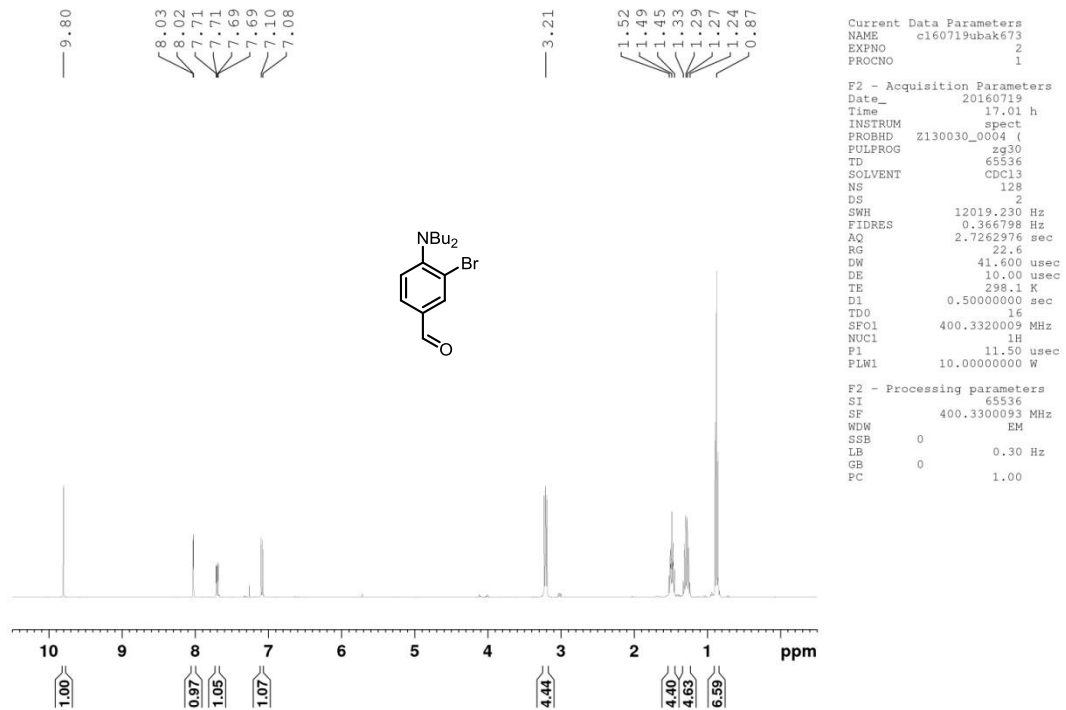
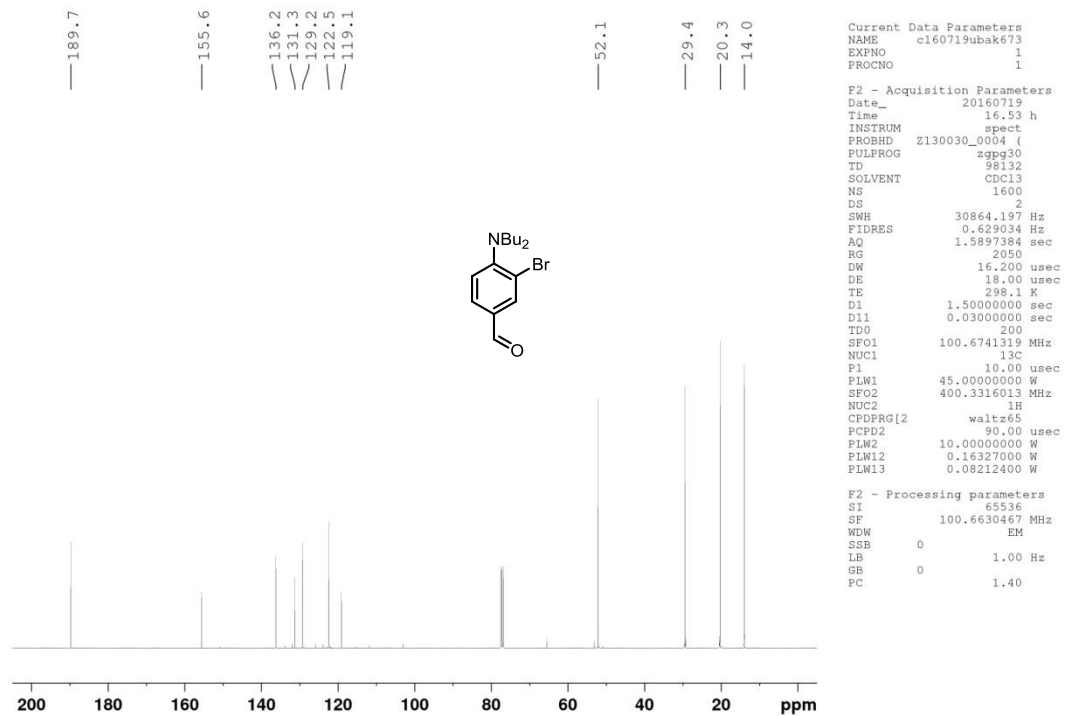
Auf Grund der Instabilität wurde das Produkt ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Stufe eingesetzt.

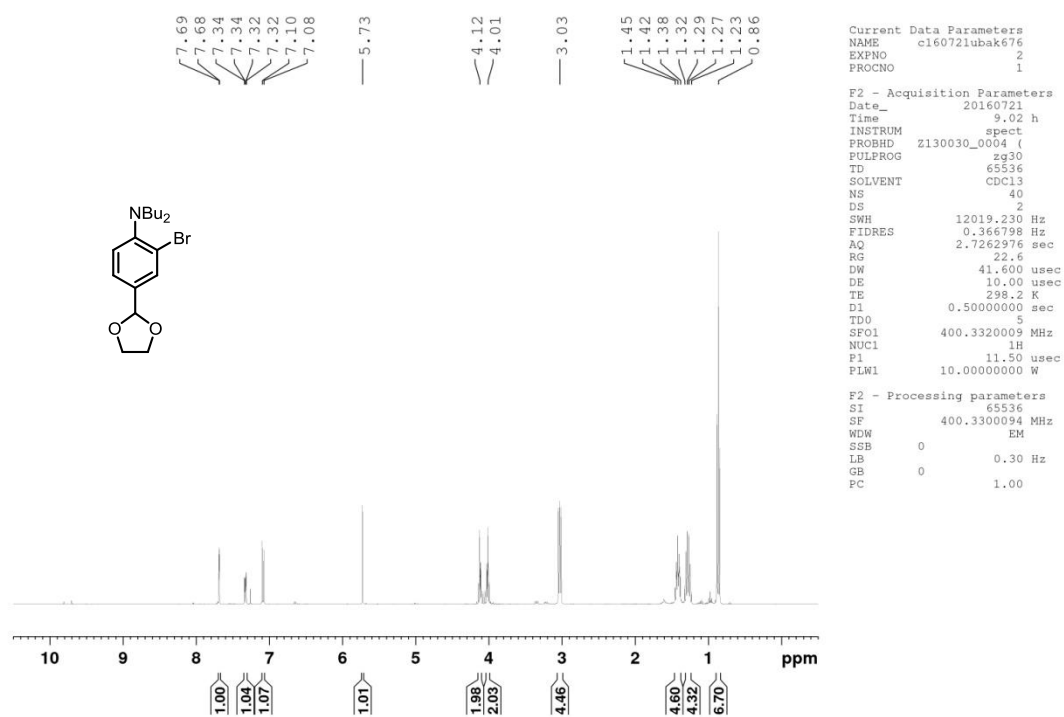
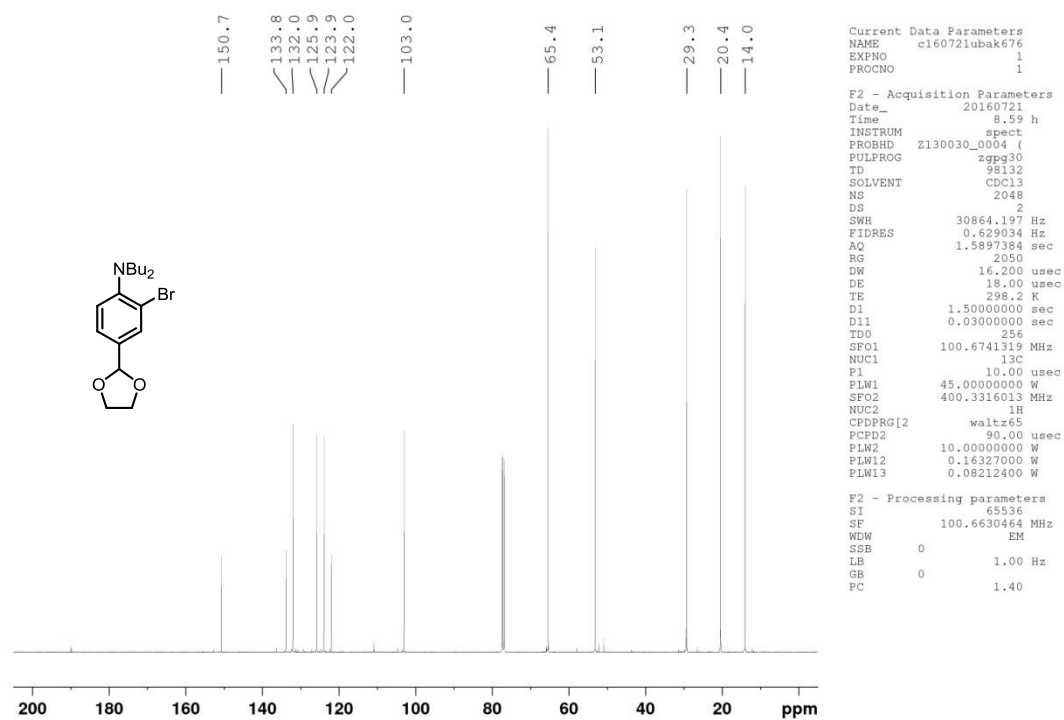
Abbildung 132: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 93.Abbildung 133: ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) von 93.

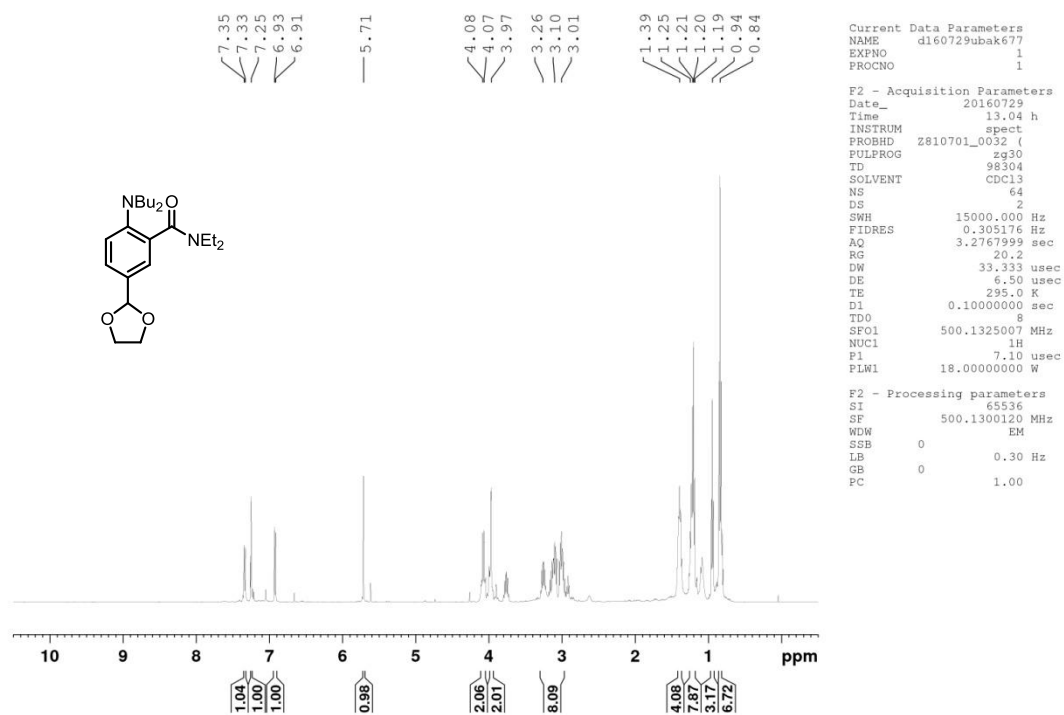
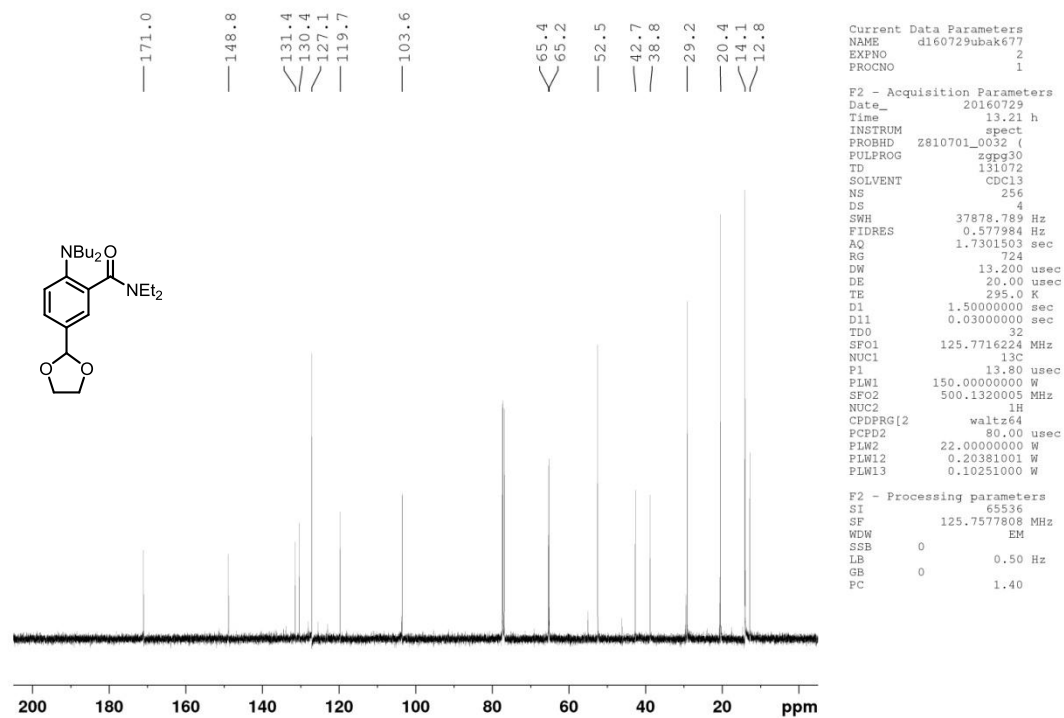
Abbildung 134: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **94**.Abbildung 135: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von **94**.

Abbildung 136: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 95.Abbildung 137: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 95.

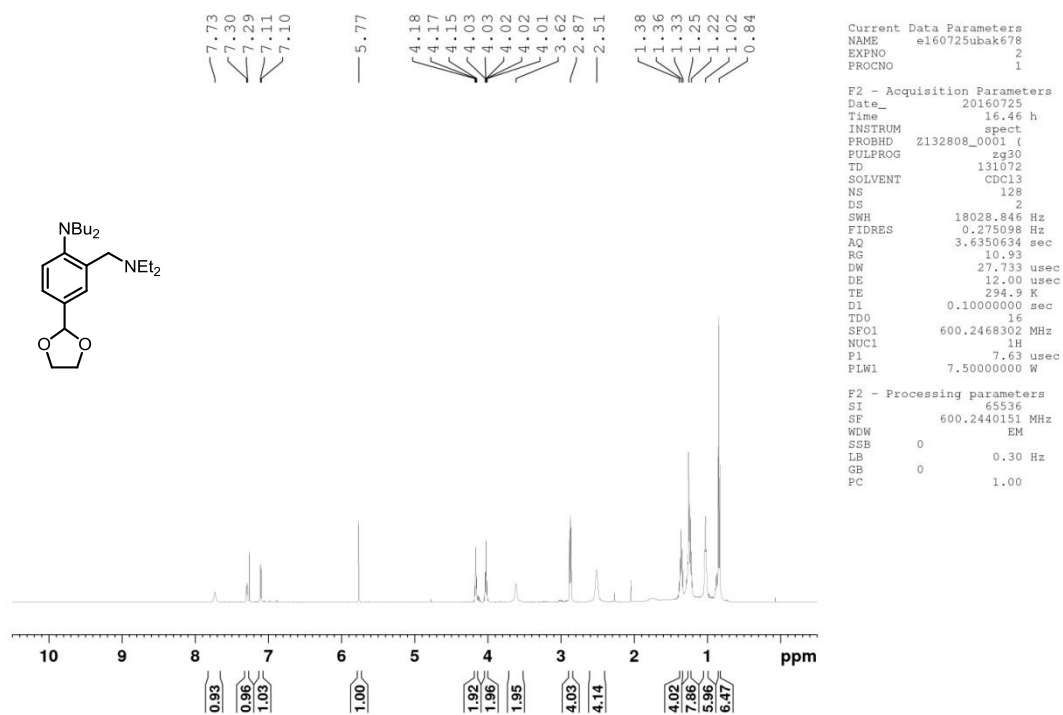
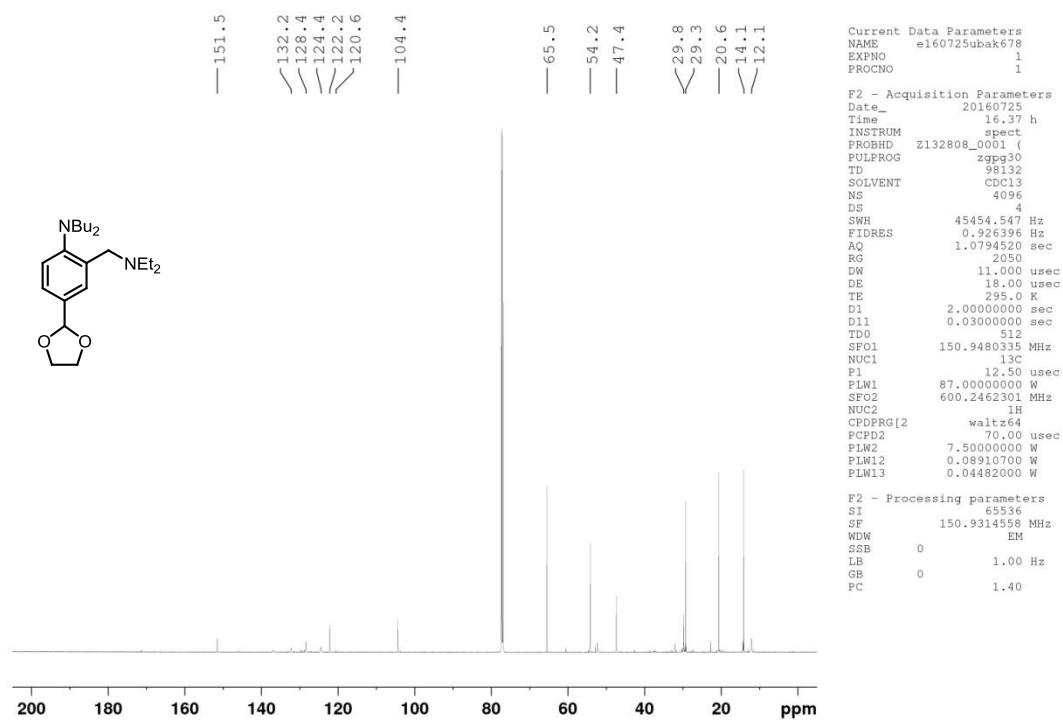
Abbildung 138: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6) von **100**.Abbildung 139: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6) von **100**.

Abbildung 140: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **102**.Abbildung 141: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von **102**.

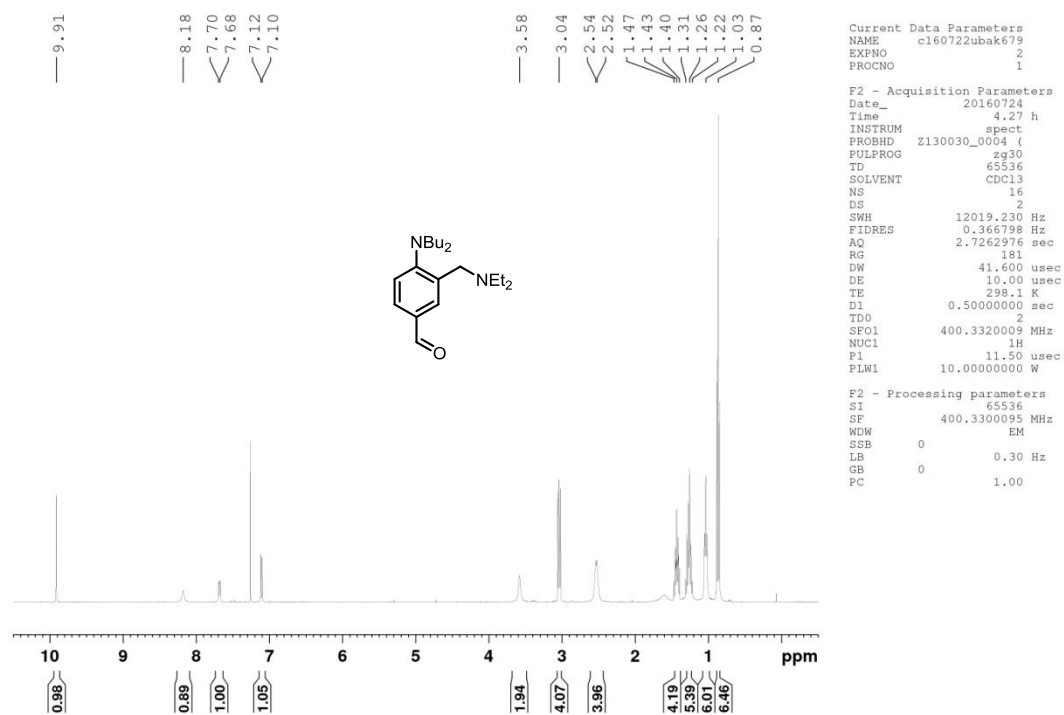
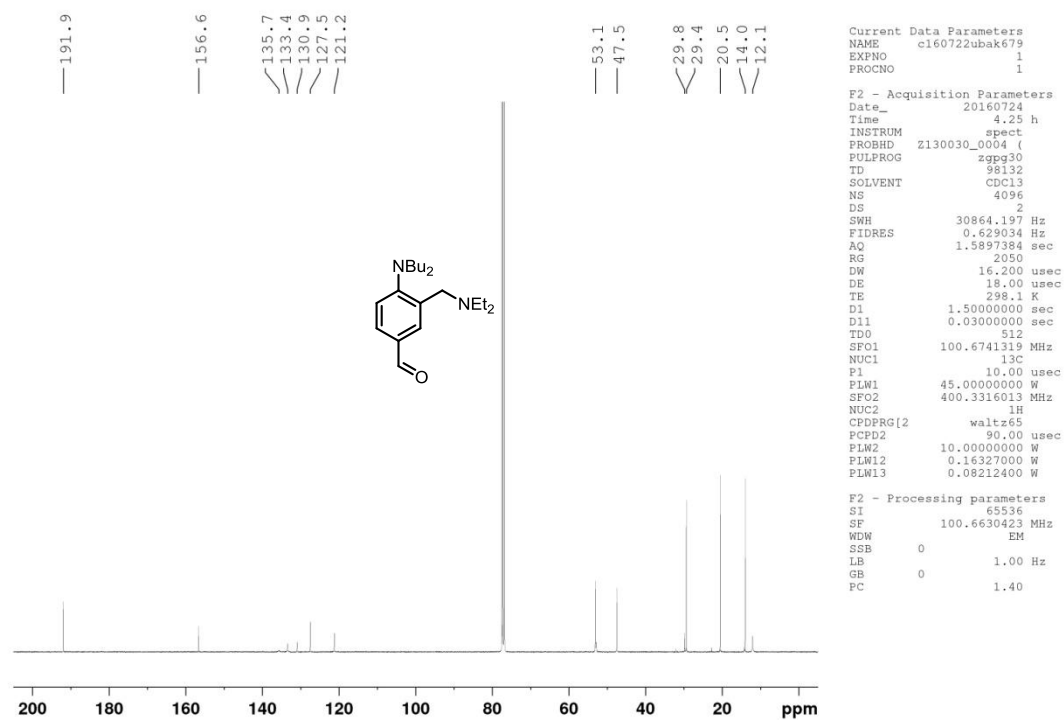
Abbildung 142: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 103.Abbildung 143: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 103.

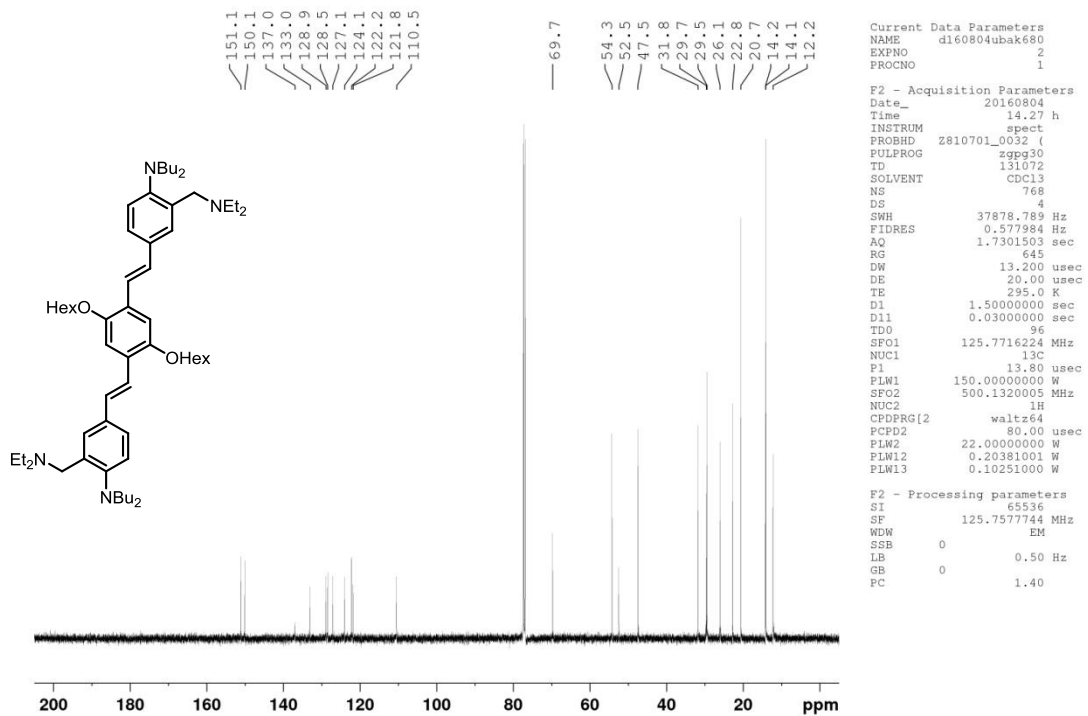
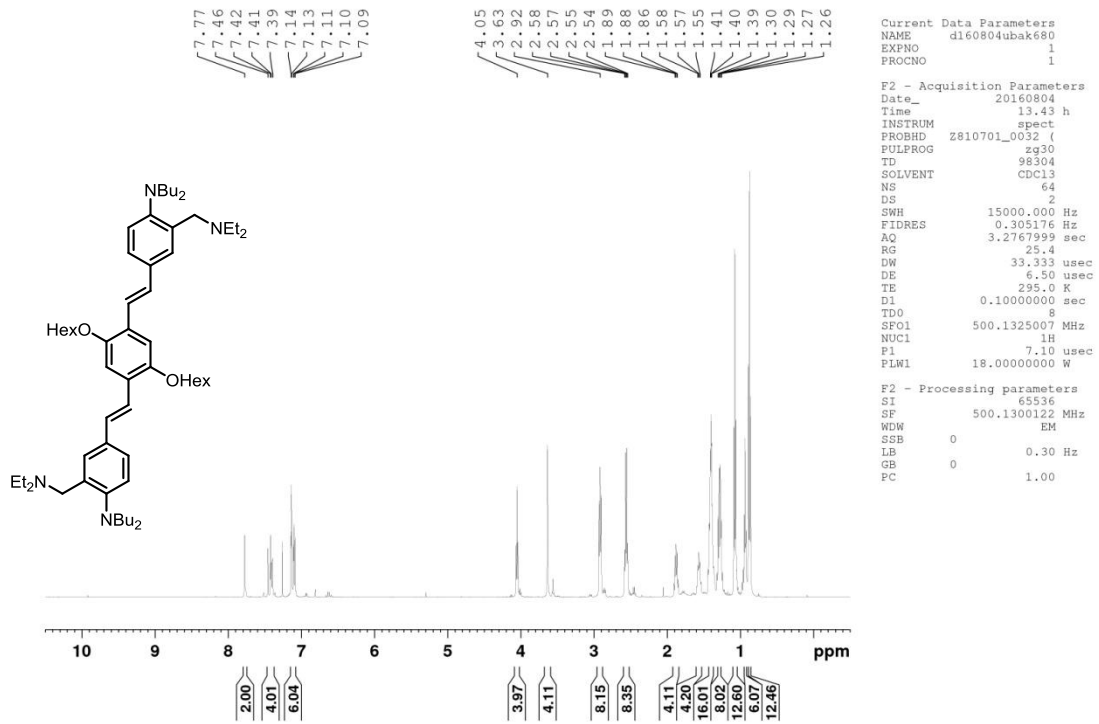
Abbildung 144: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) von **104**.Abbildung 145: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) von **104**.

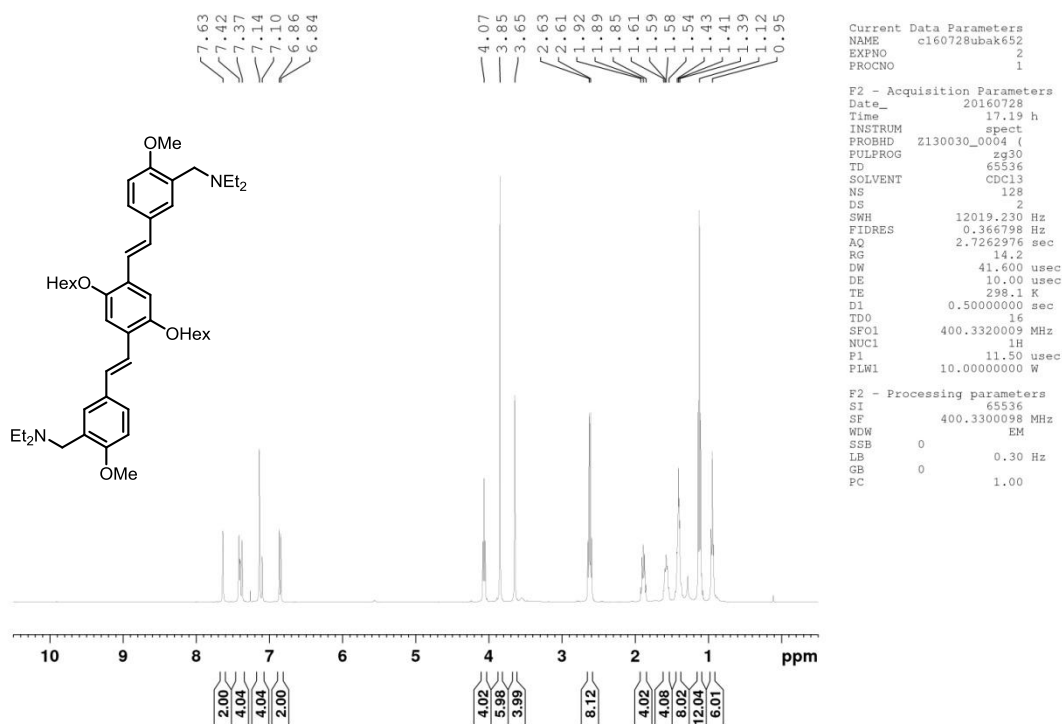
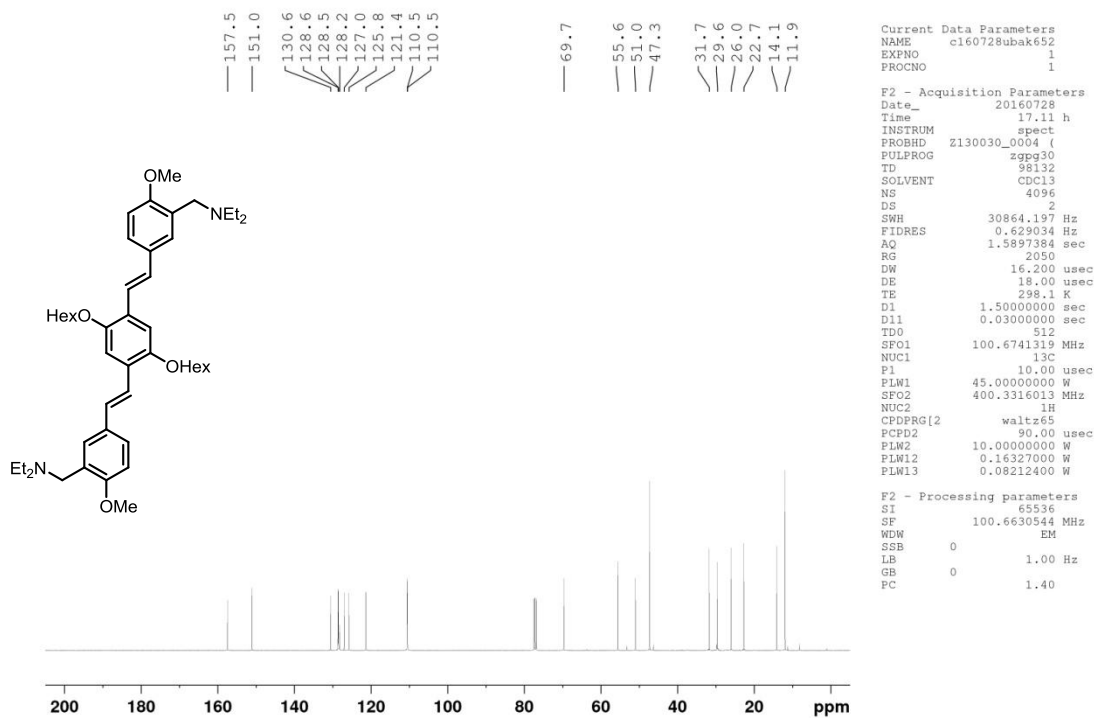
Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Stufe eingesetzt.

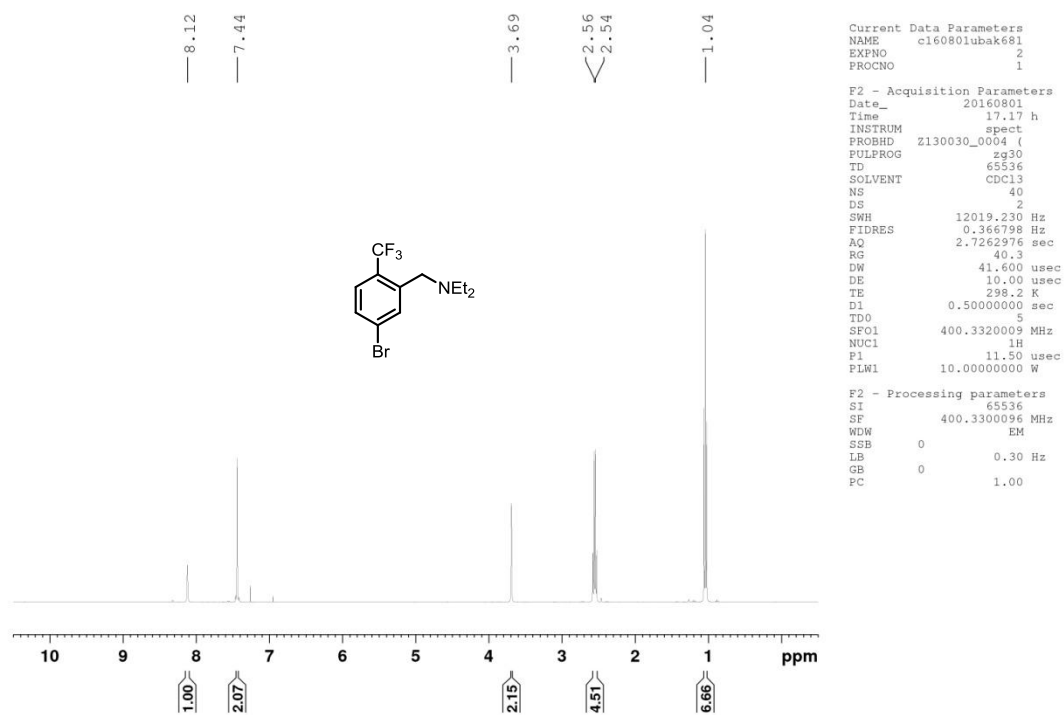
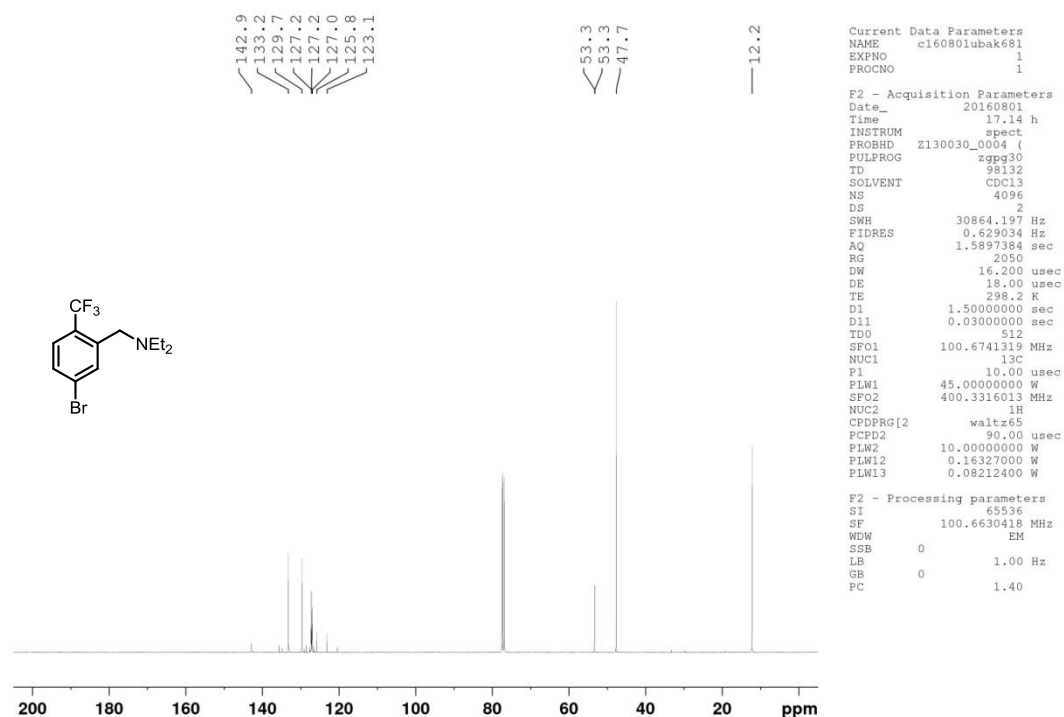
Abbildung 146: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **105**.Abbildung 147: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **105**.

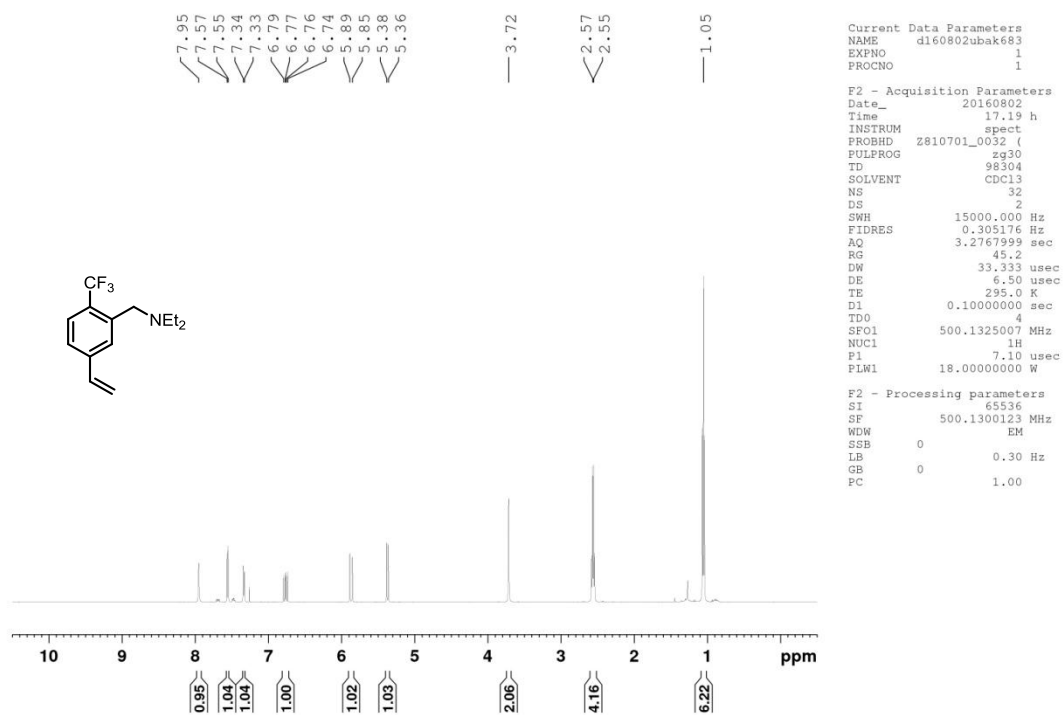
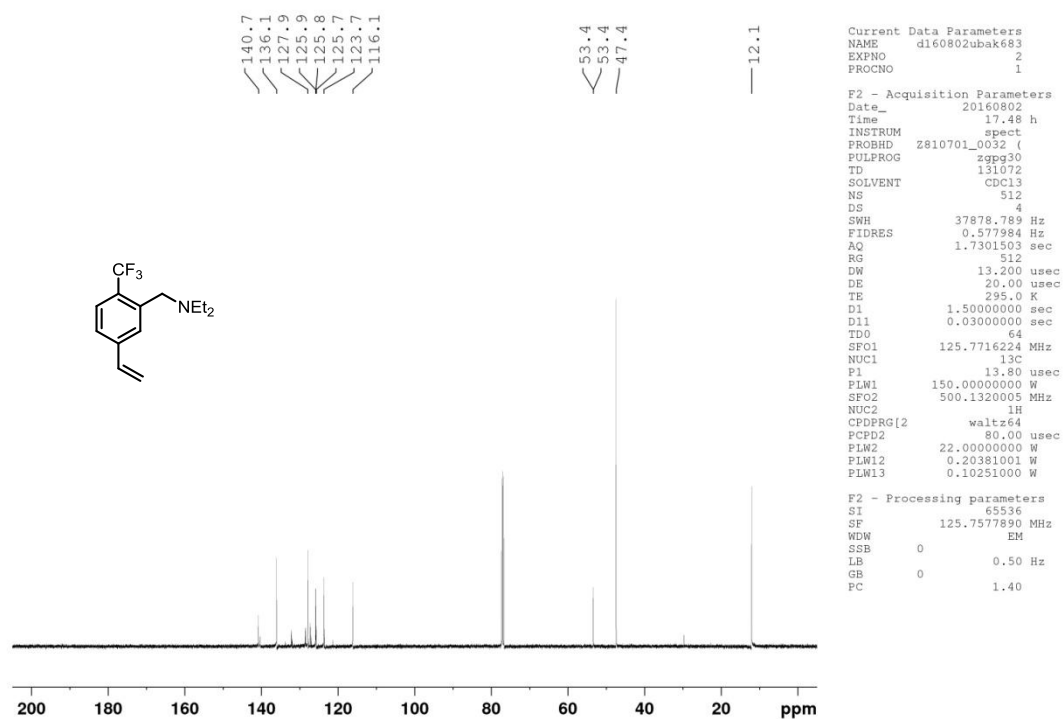
Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Stufe eingesetzt.

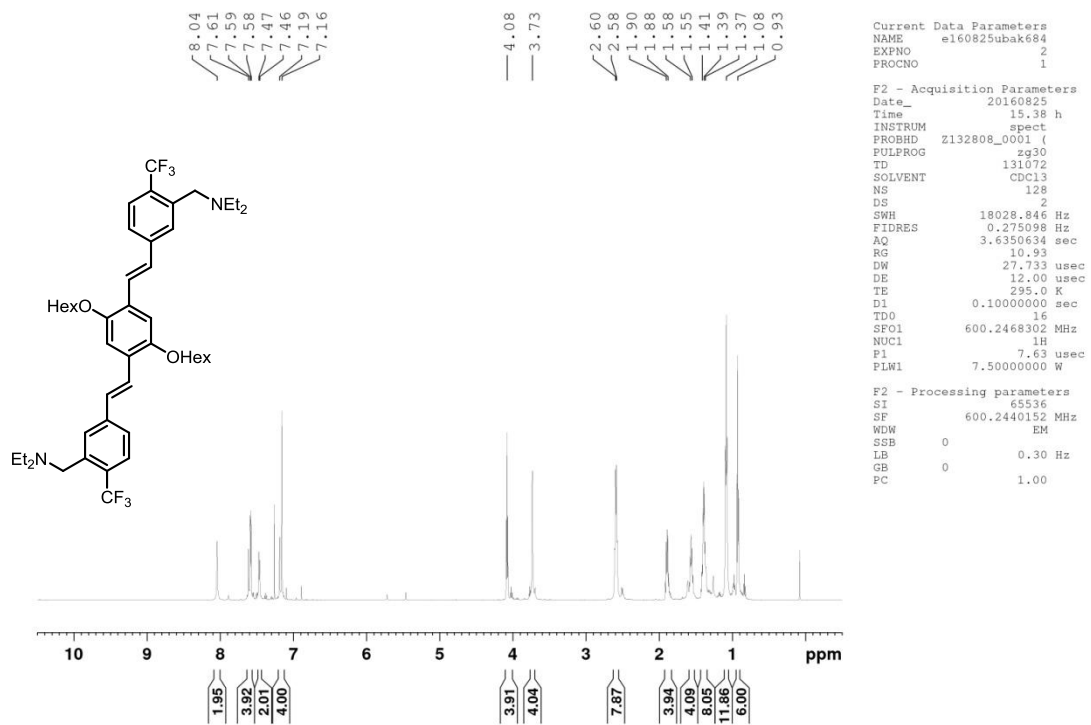
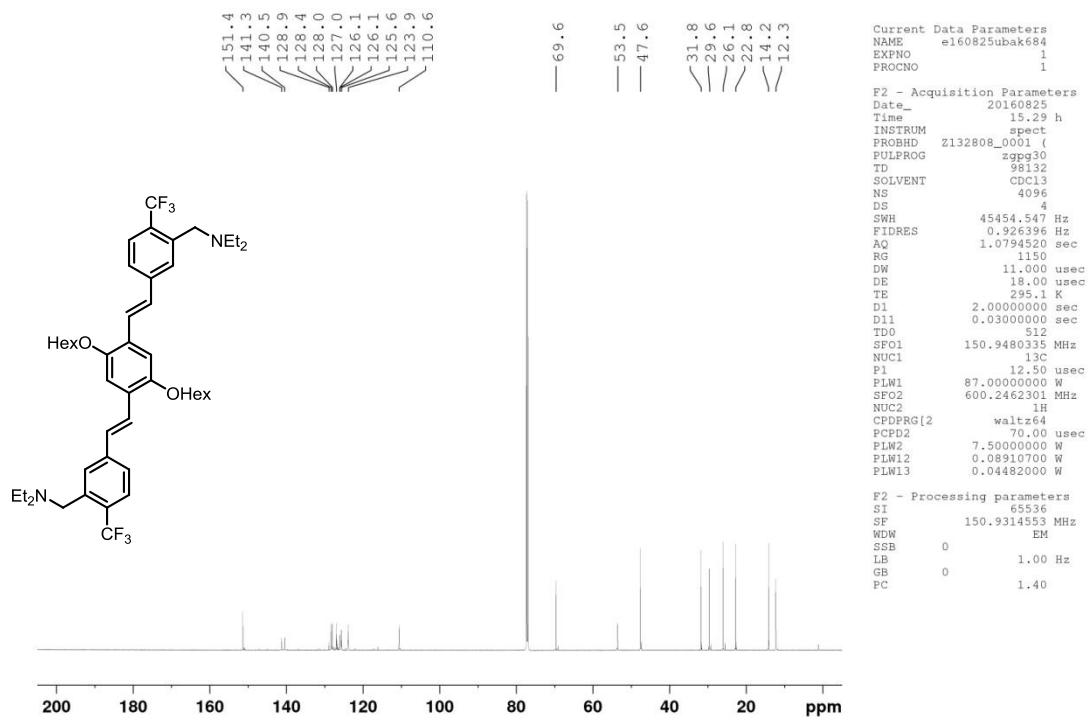
Abbildung 148: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 106.Abbildung 149: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 106.

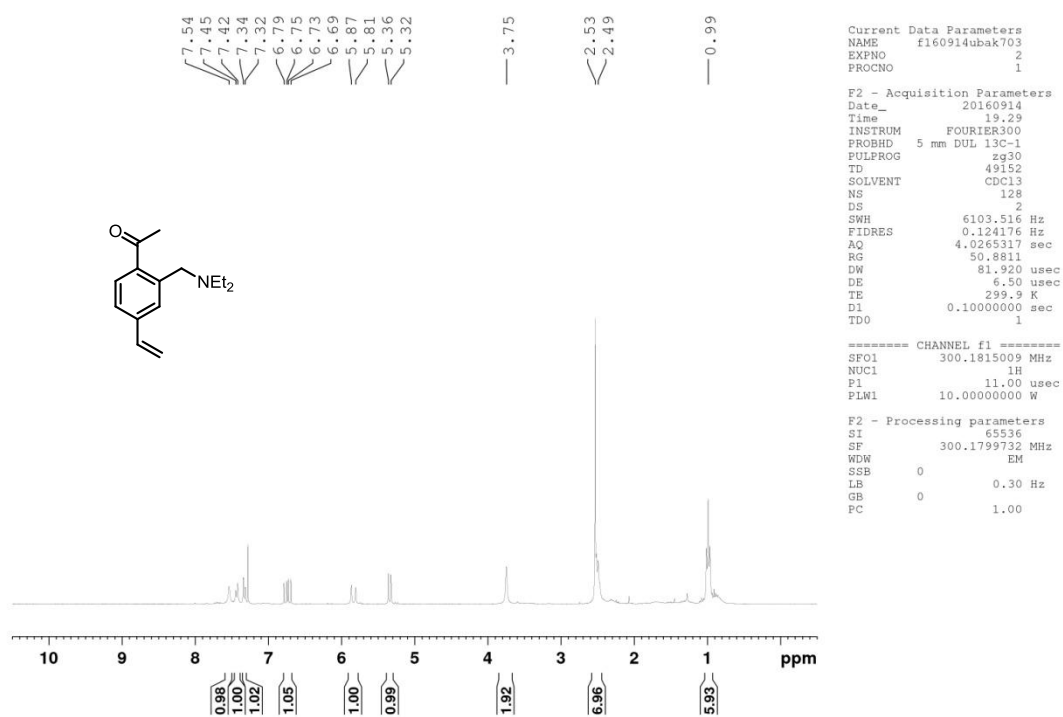
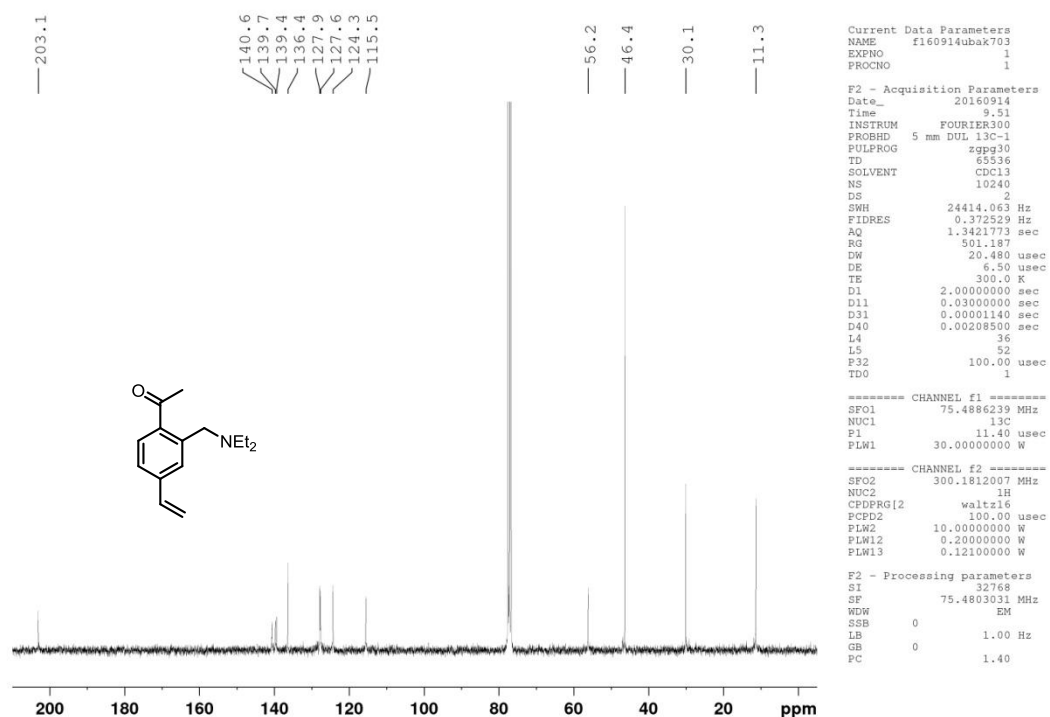


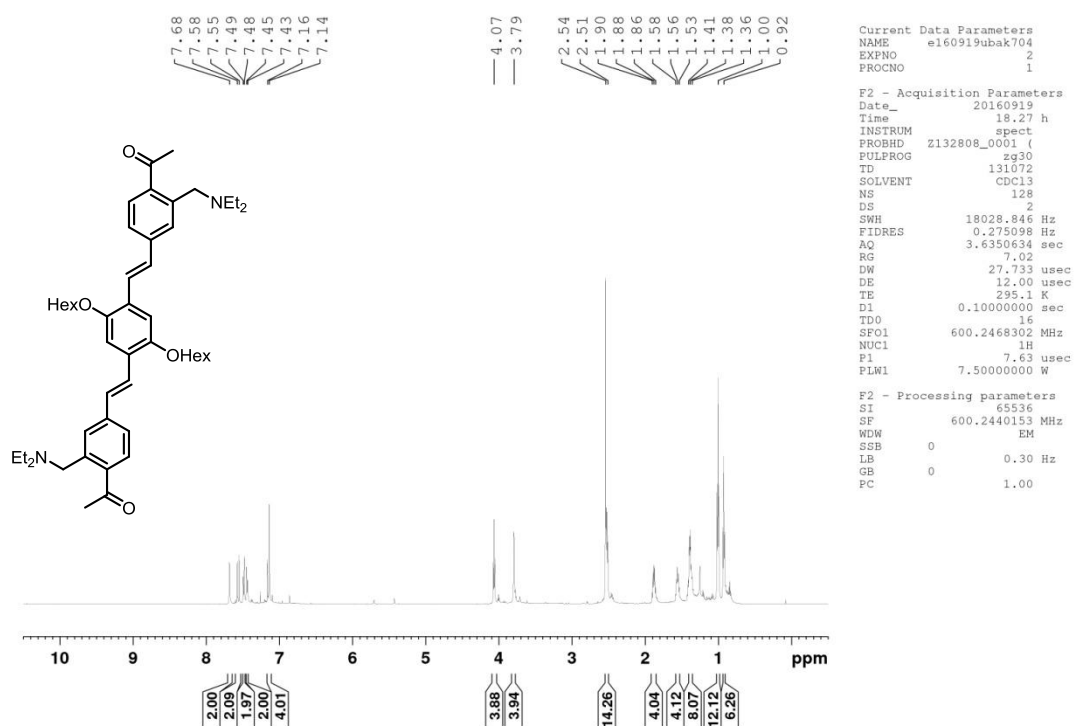
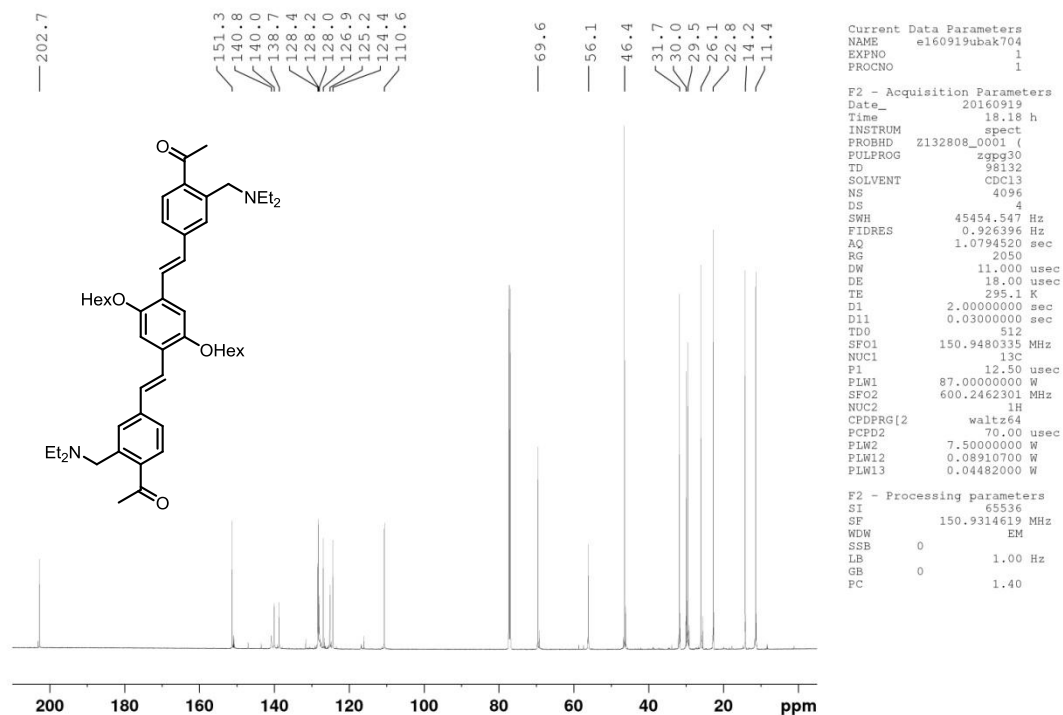
Abbildung 152: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 108.Abbildung 153: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 108.

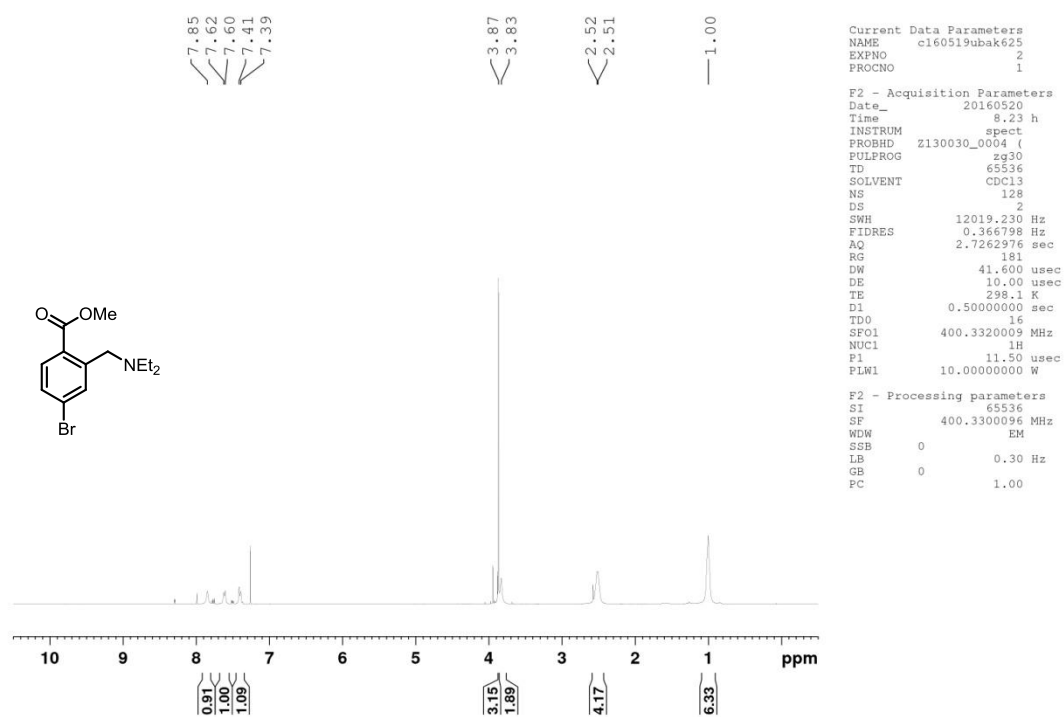
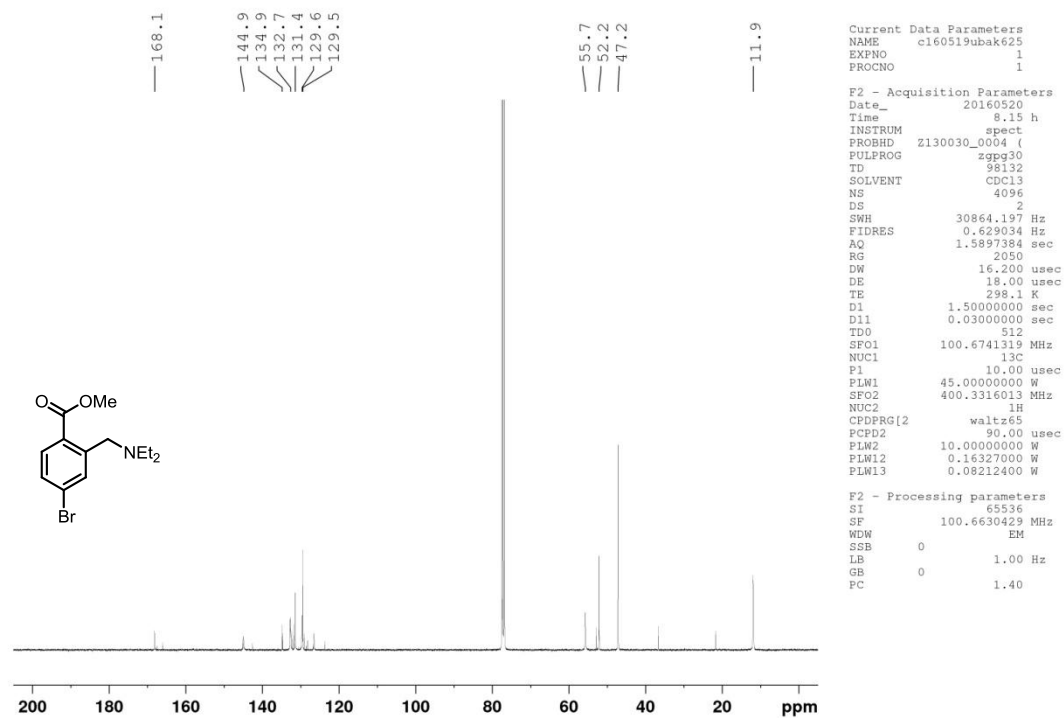
Abbildung 154: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 110.Abbildung 155: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 110.

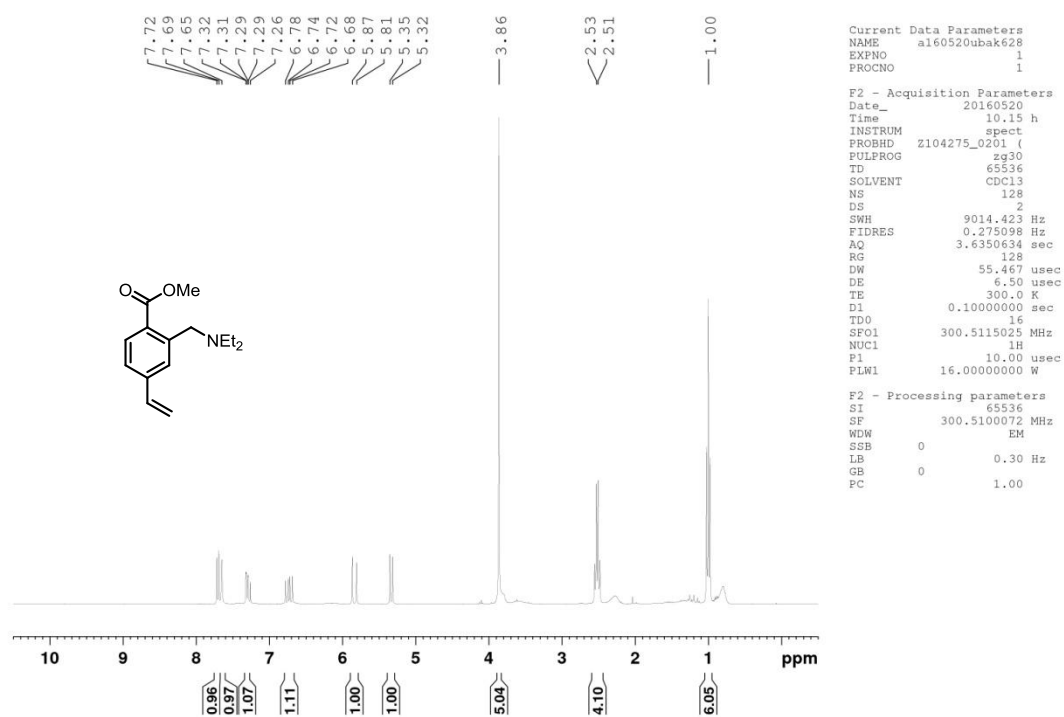
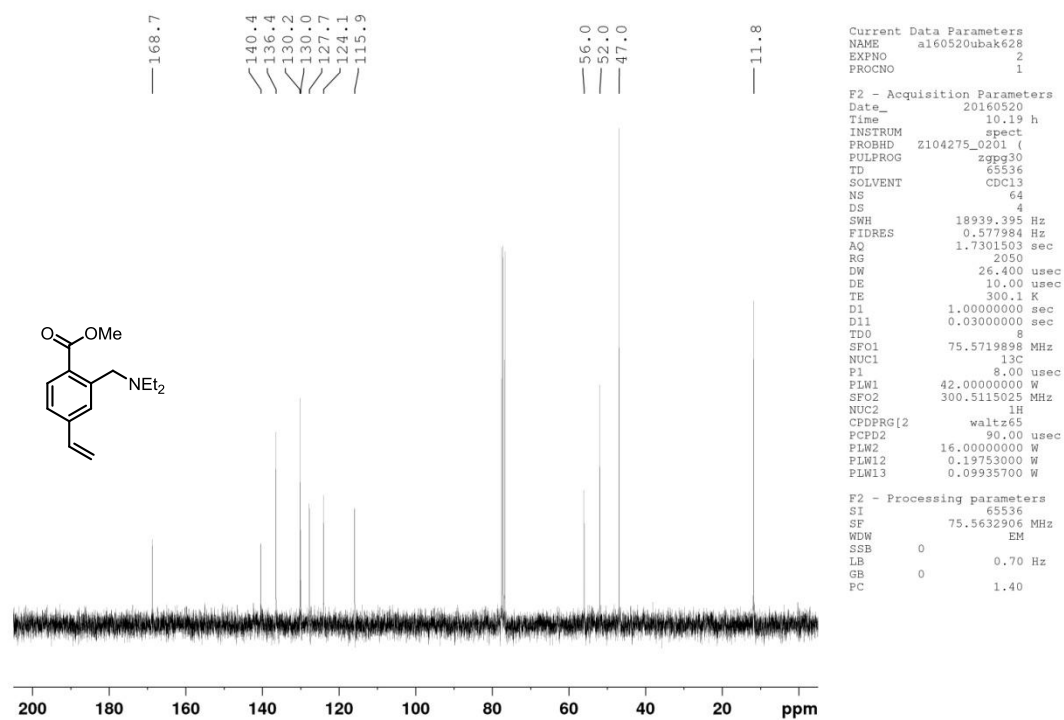
Abbildung 156: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) von 111.Abbildung 157: ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) von 111.

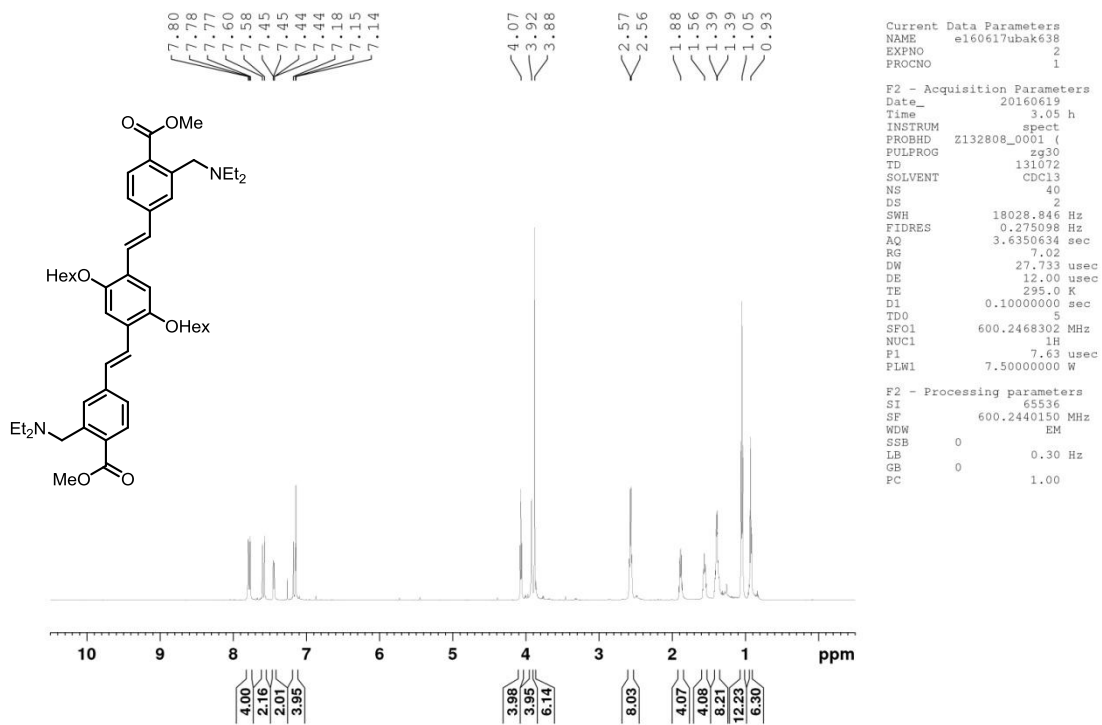
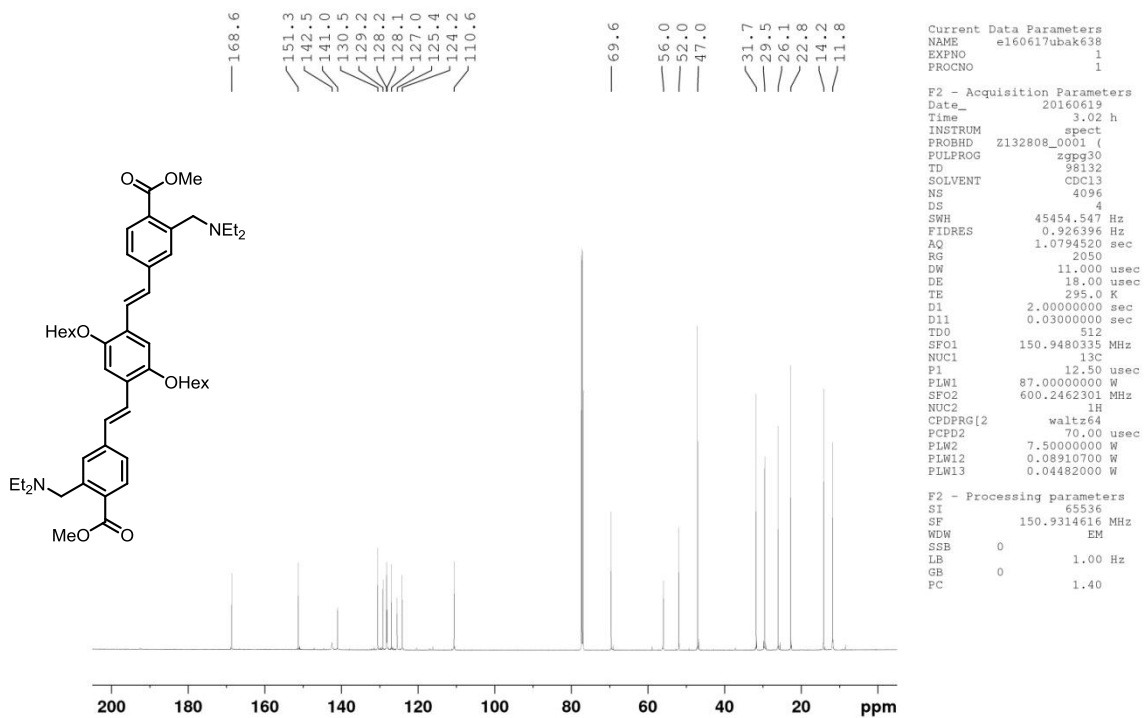
Abbildung 158: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 112.Abbildung 159: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 112.

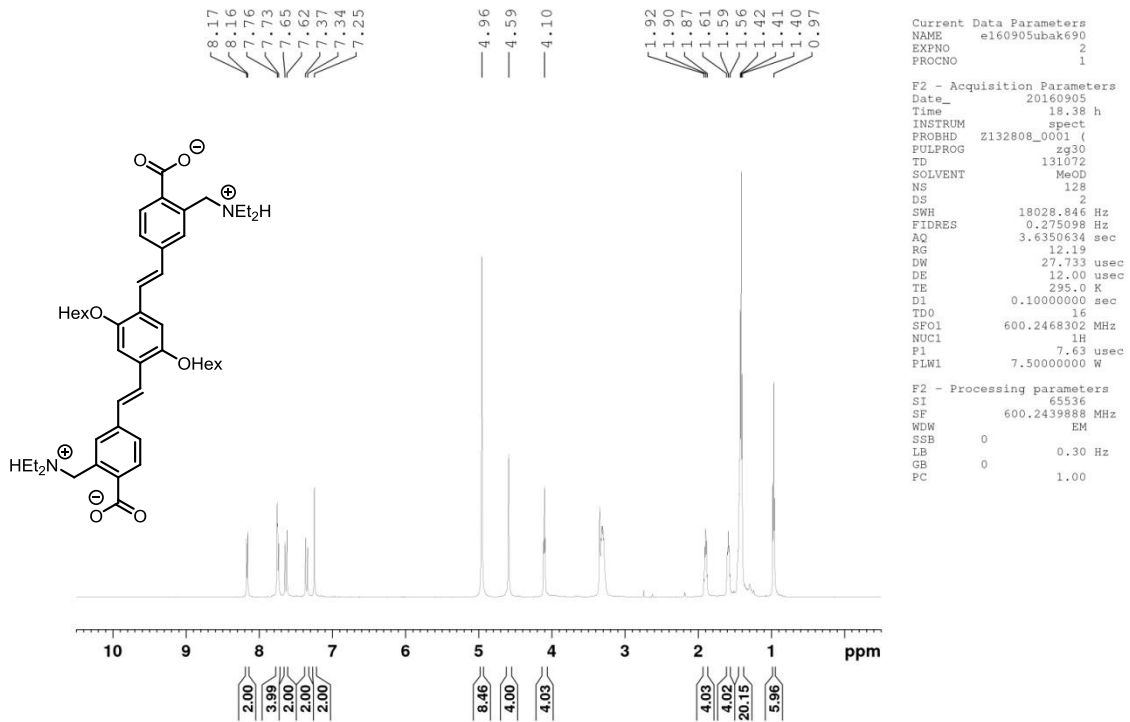
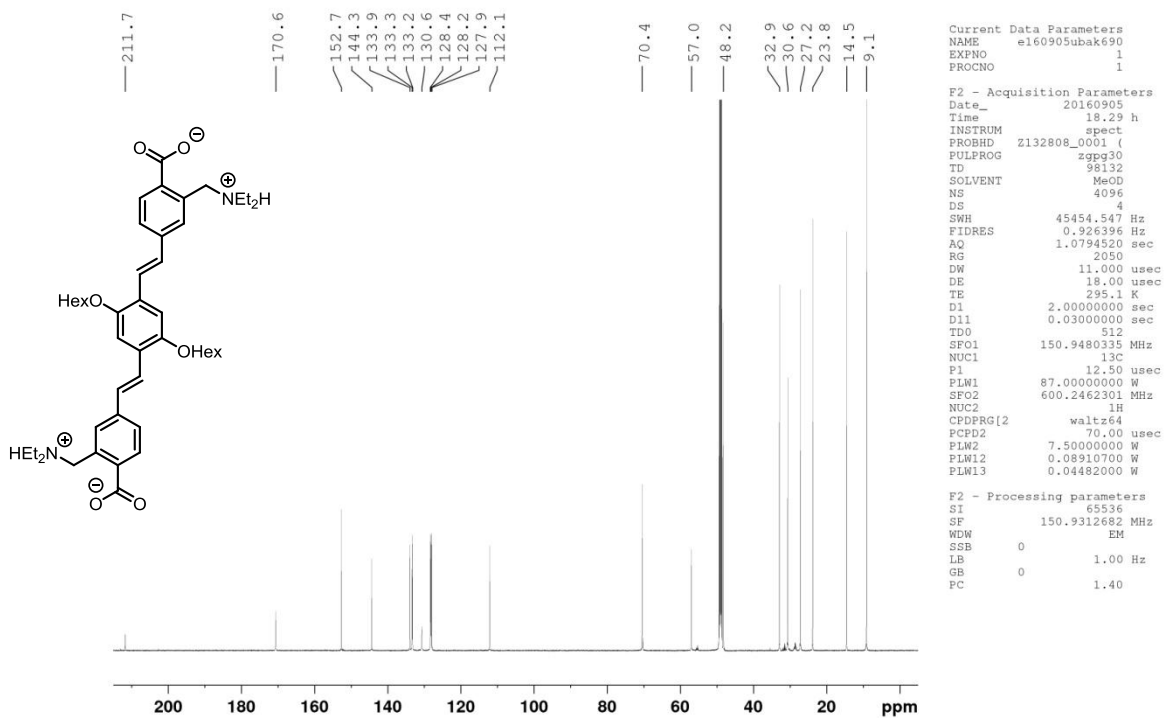
Abbildung 160: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) von 116.Abbildung 161: ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 116.

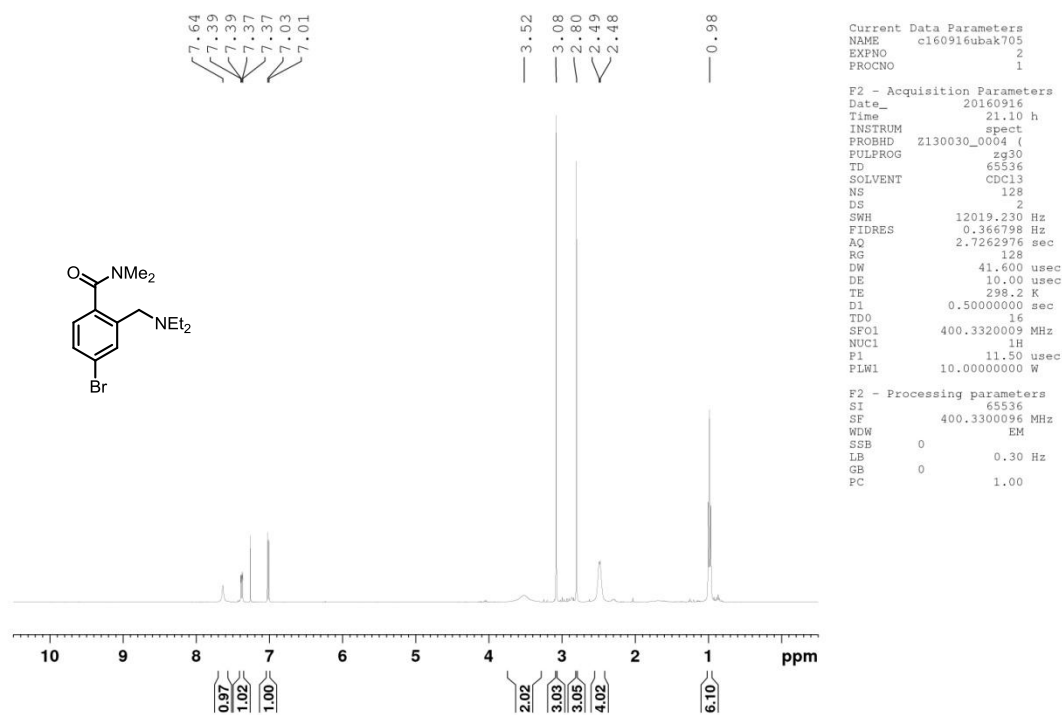
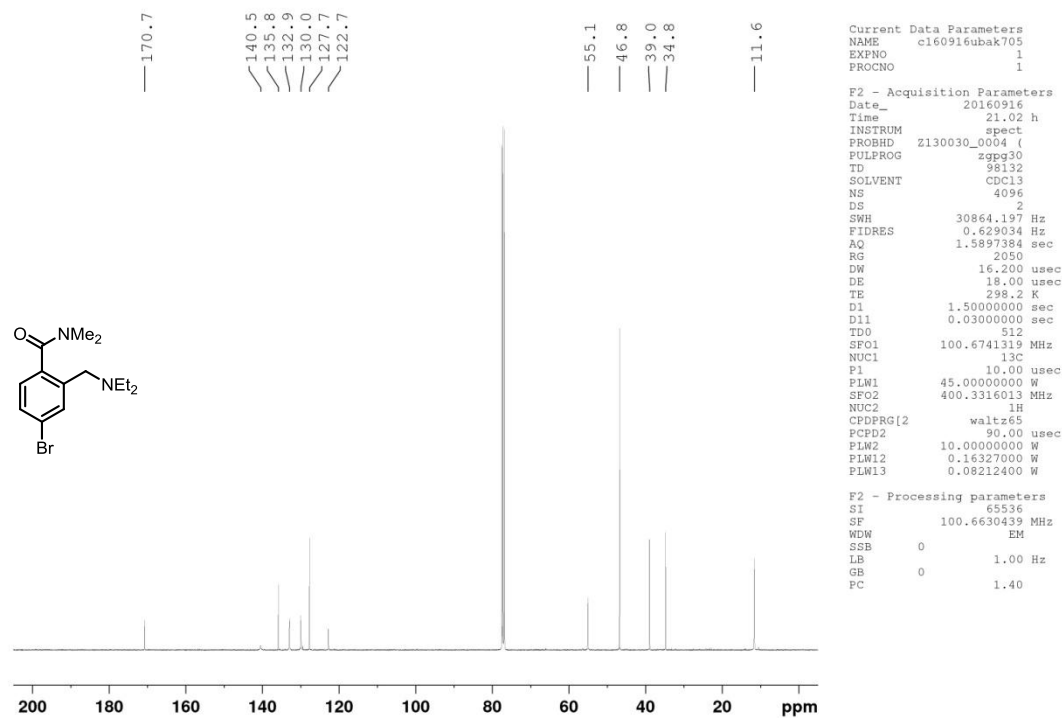
Abbildung 162: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 117.Abbildung 163: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 117.

Abbildung 164: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 121.Abbildung 165: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 121.

Abbildung 166: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von 122.Abbildung 167: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) von 122.

Abbildung 168: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von 123.Abbildung 169: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von 123.

Abbildung 170: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Methanol- d_4) von **124**.Abbildung 171: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Methanol- d_4) von **124**.

Abbildung 172: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 128.Abbildung 173: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 128.

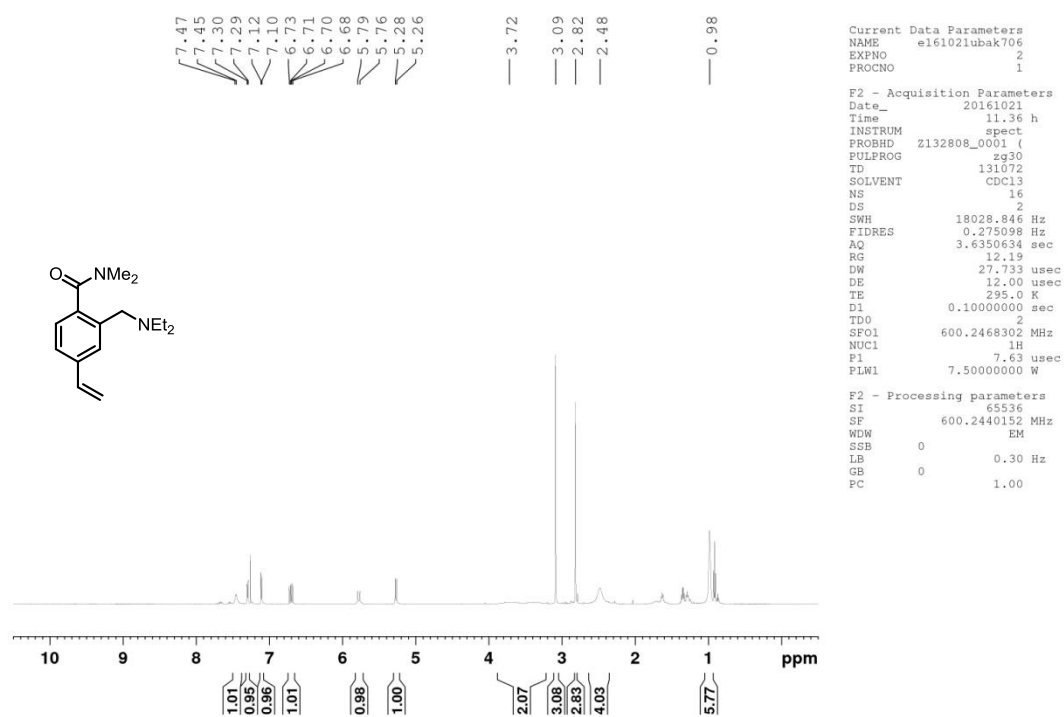
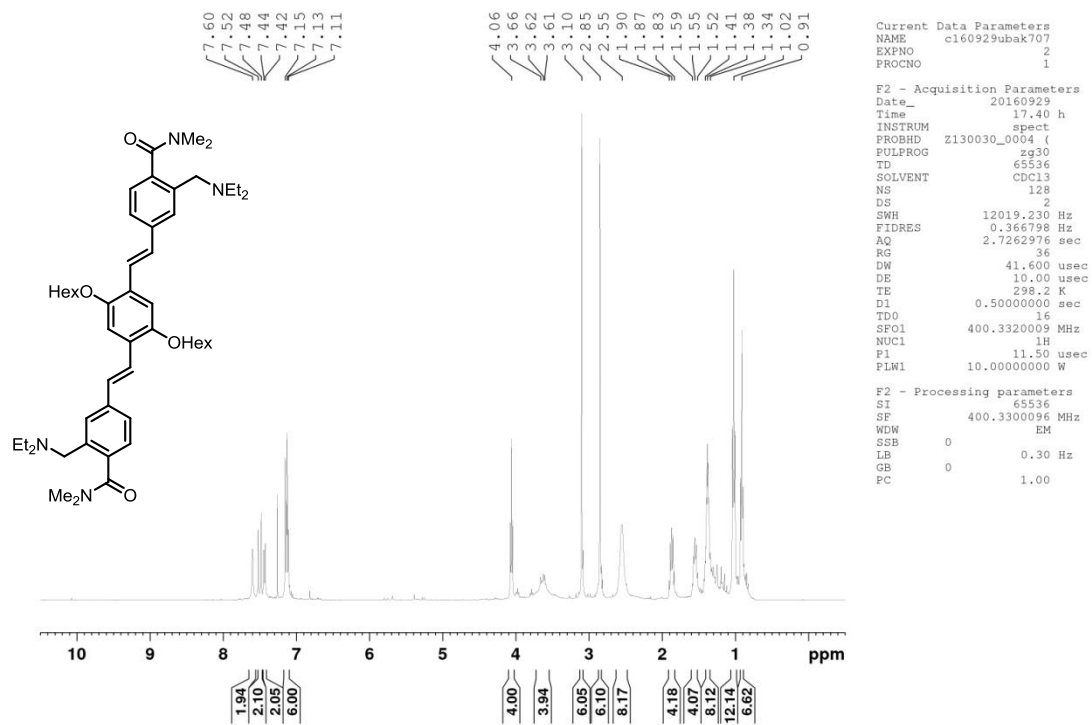
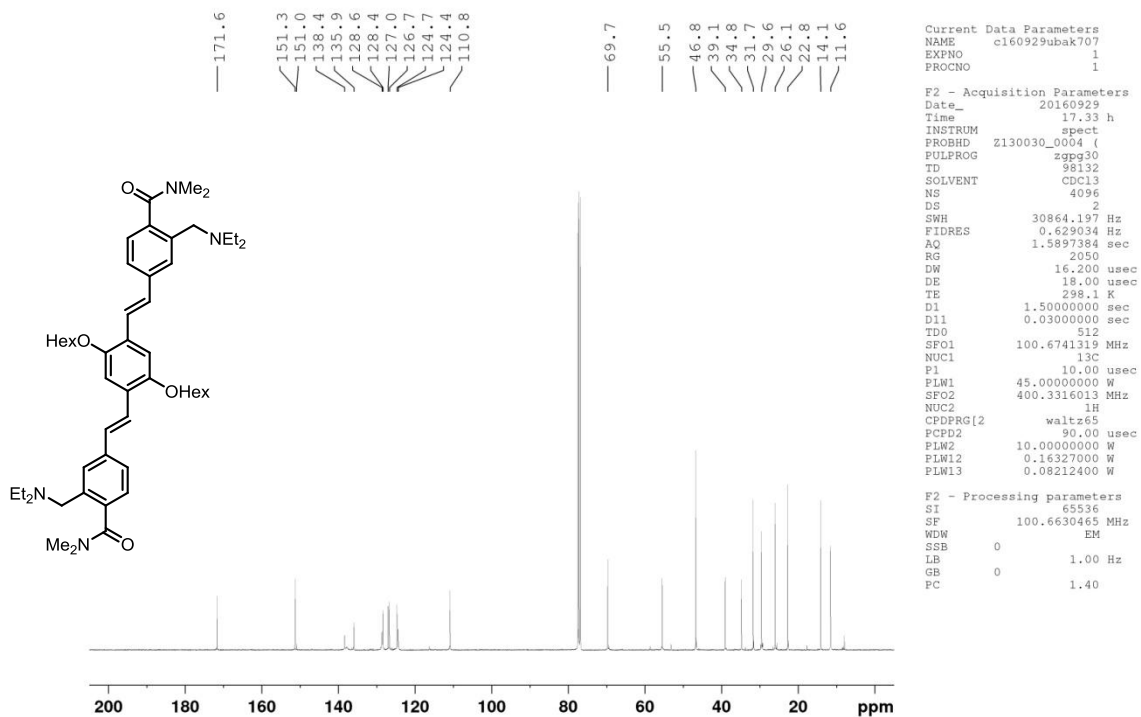
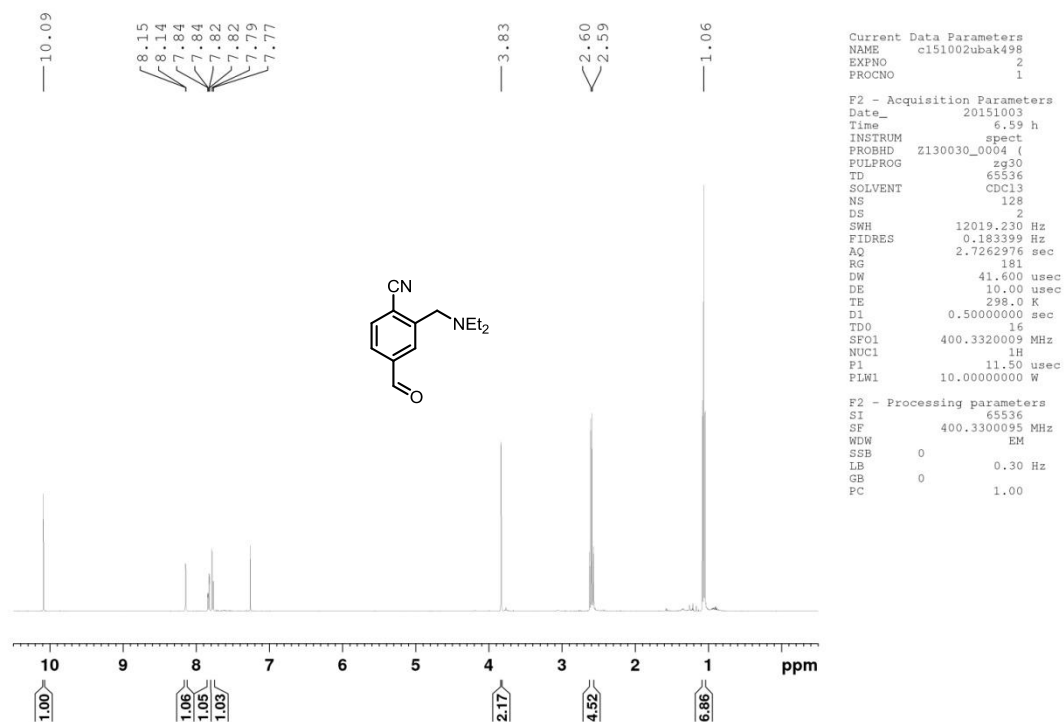
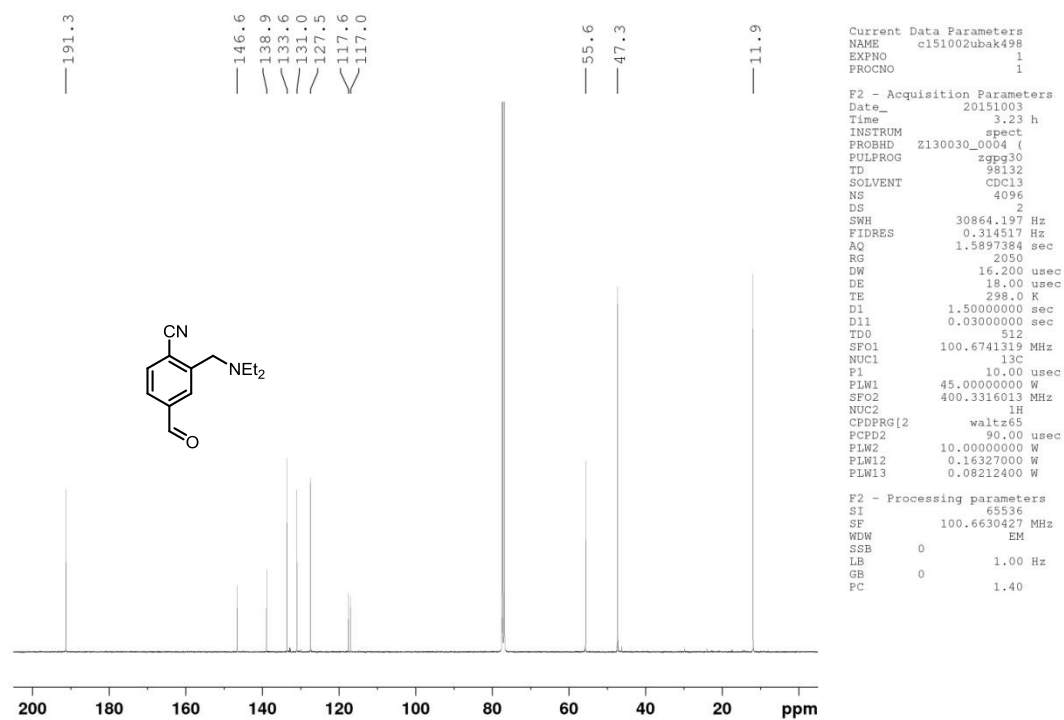
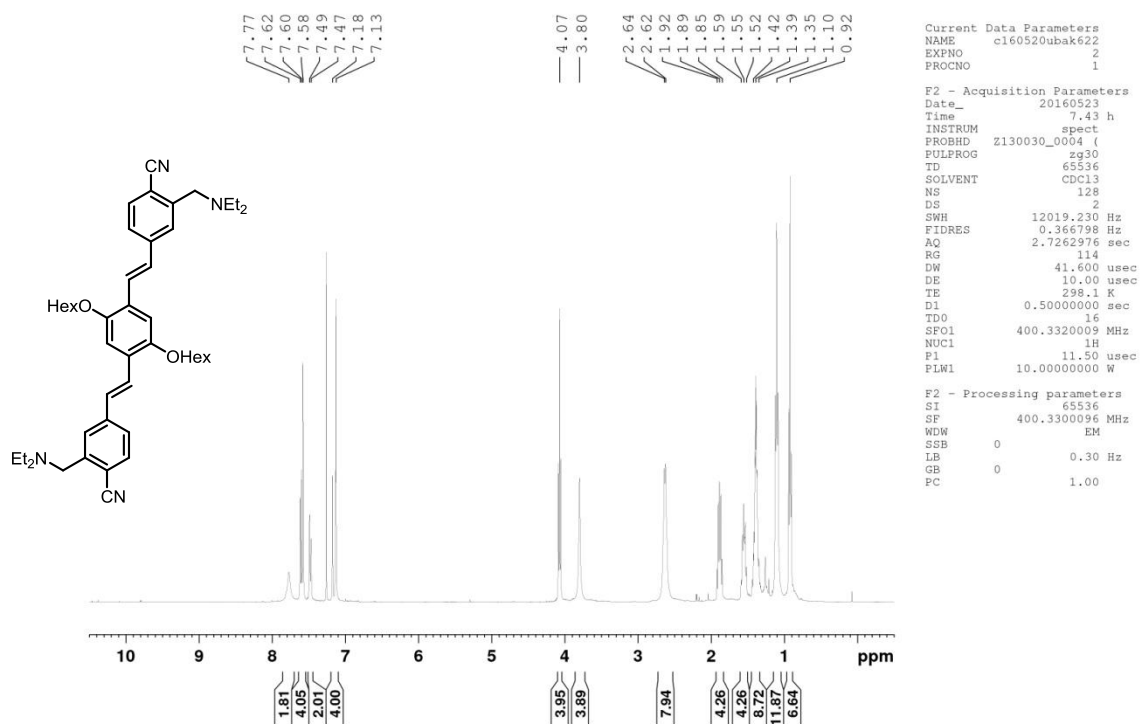
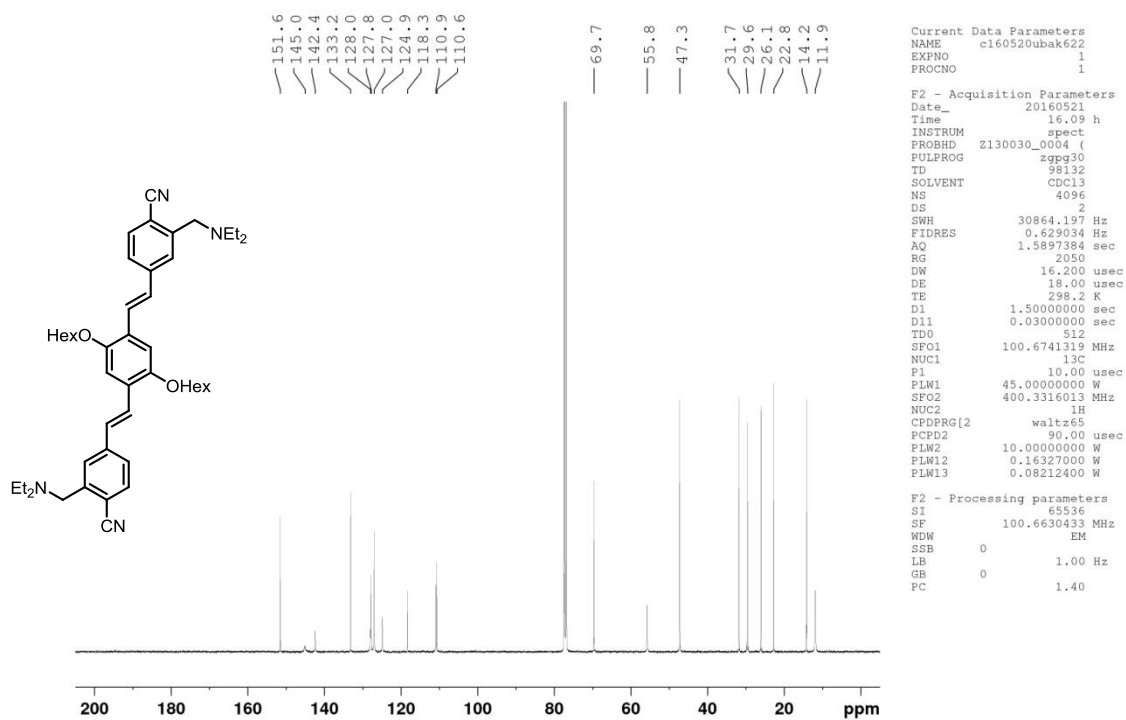


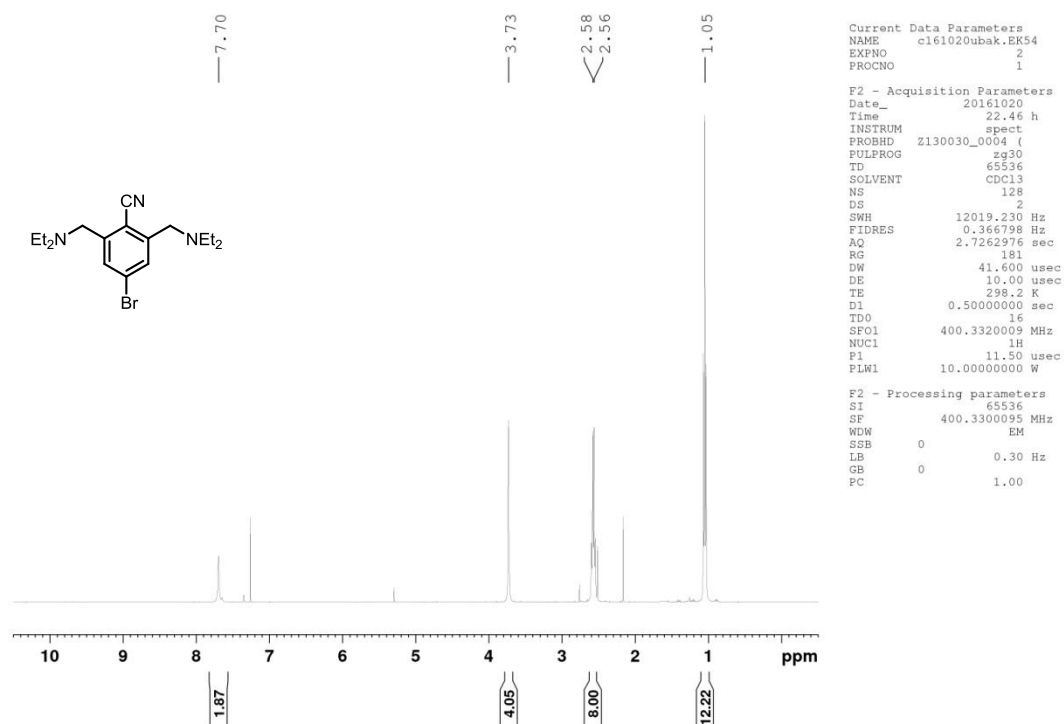
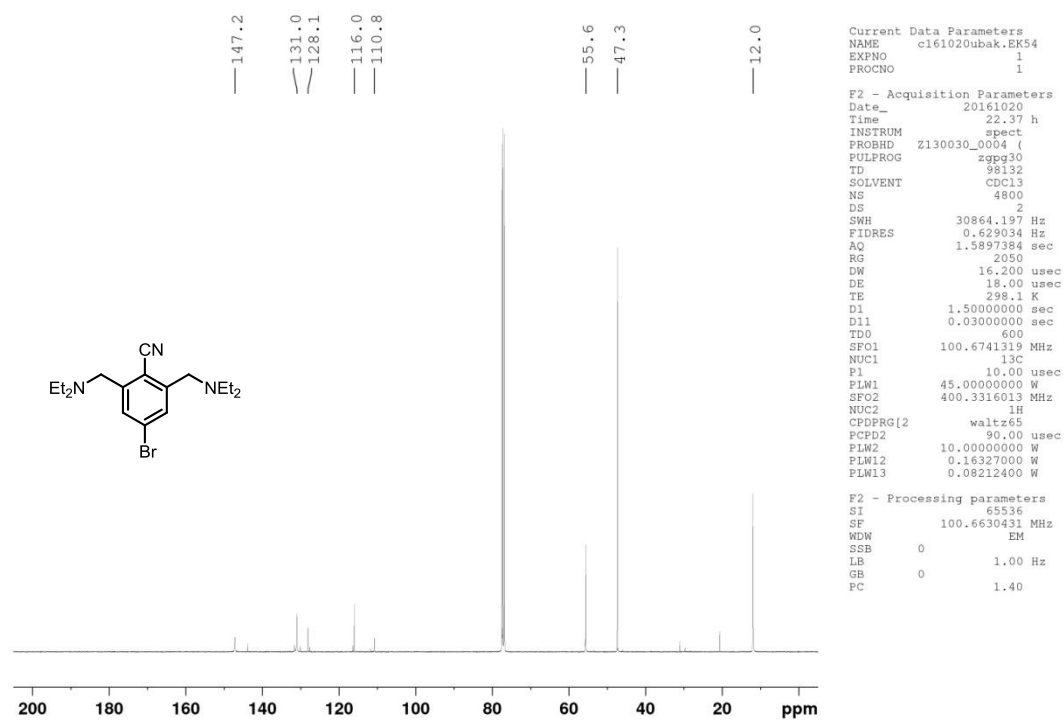
Abbildung 174: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **129**.

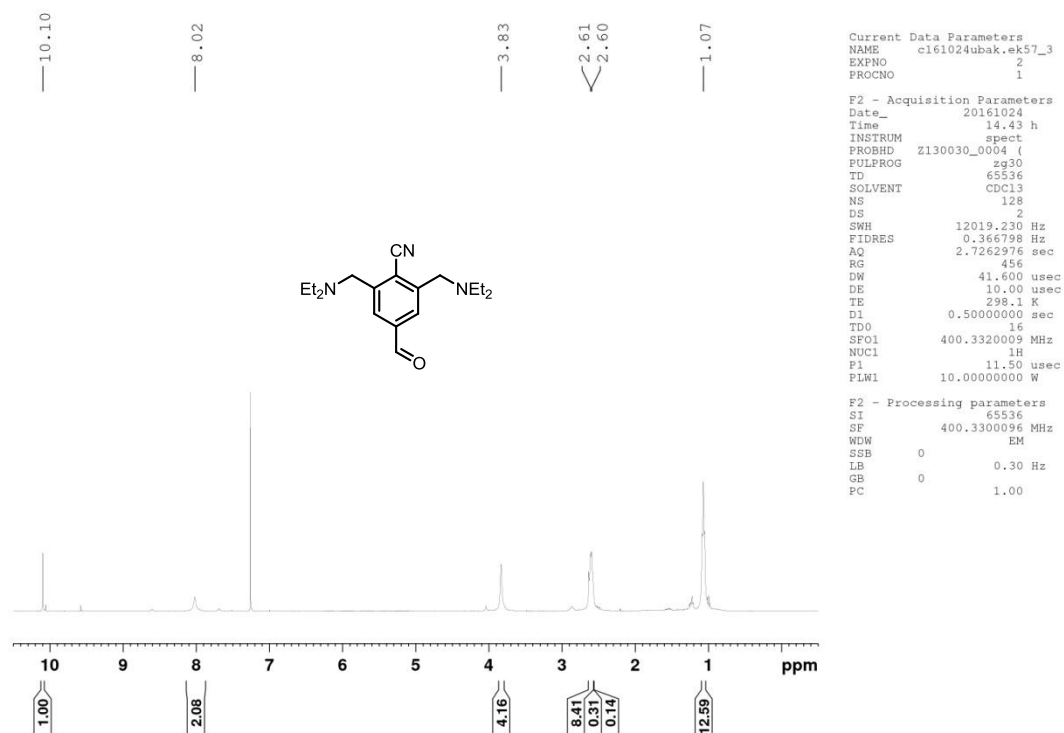
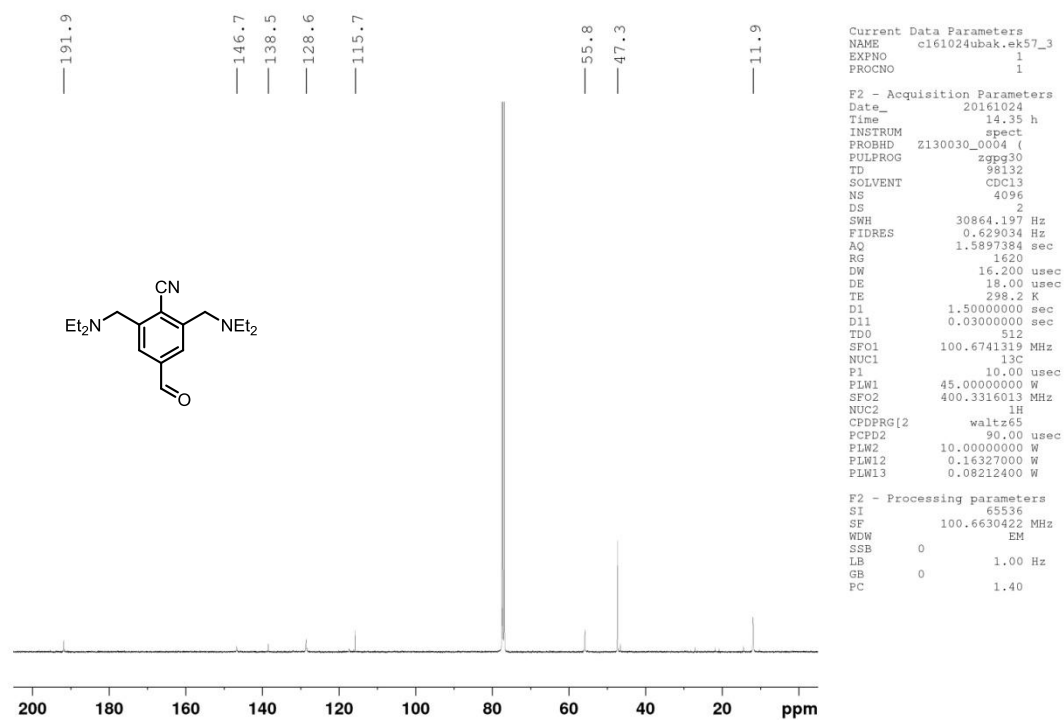
Auf Grund der geringen Stabilität wurde das Produkt ohne weitere Aufarbeitung und Analytik für die nächste Stufe eingesetzt.

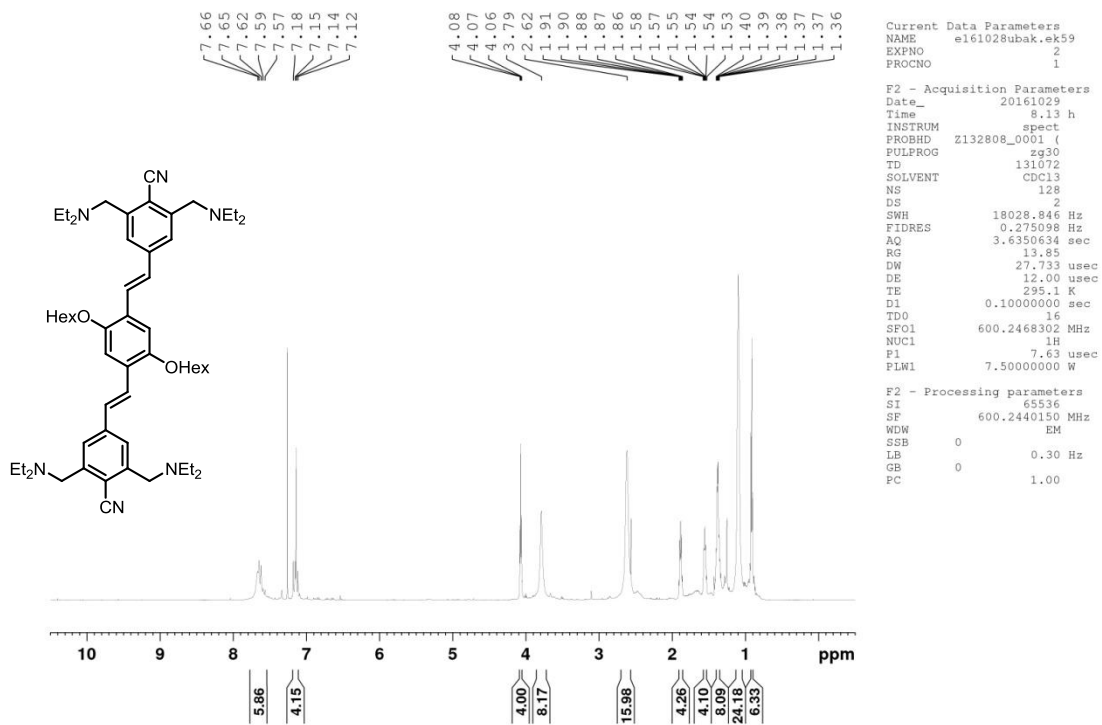
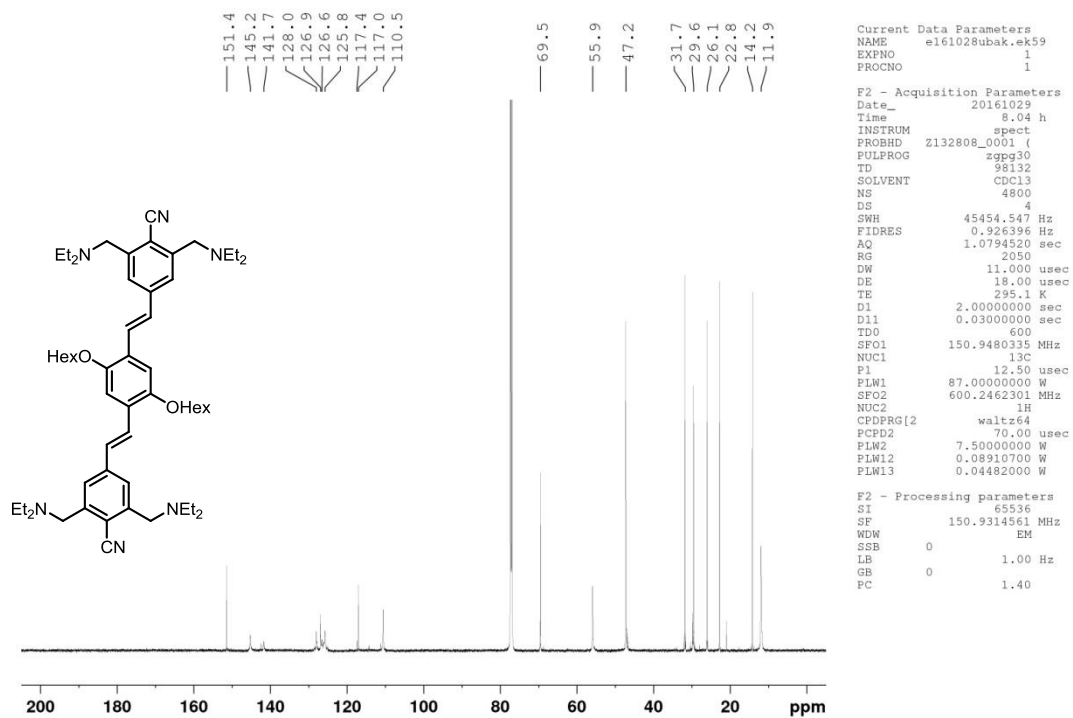
Abbildung 175: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von **130**.Abbildung 176: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von **130**.

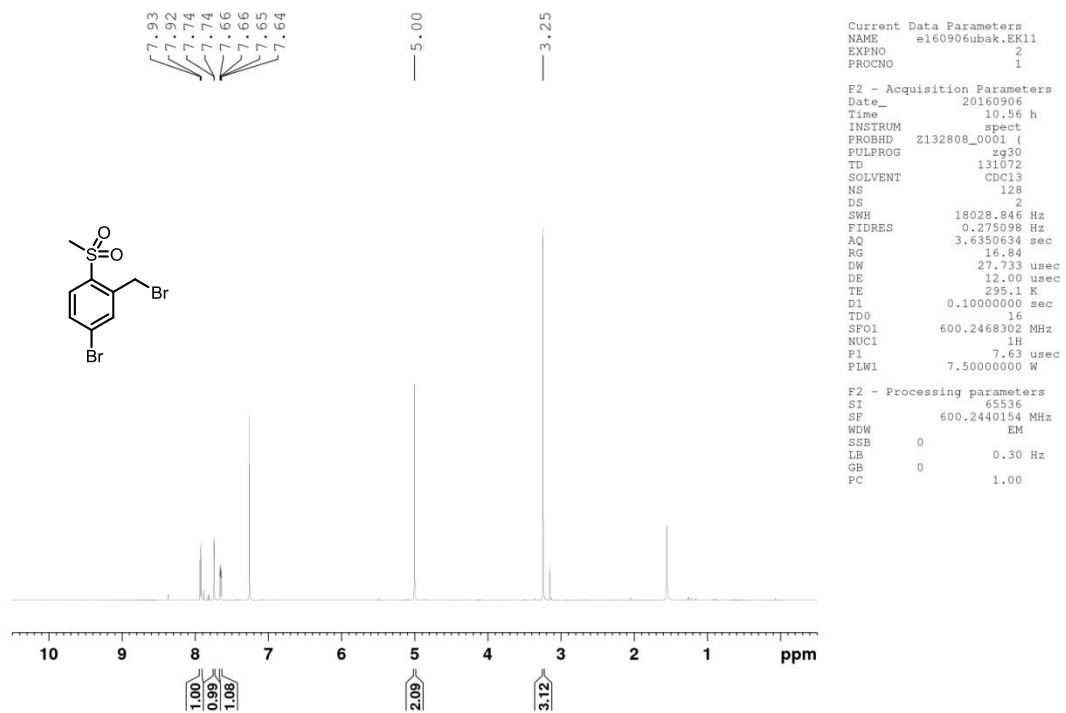
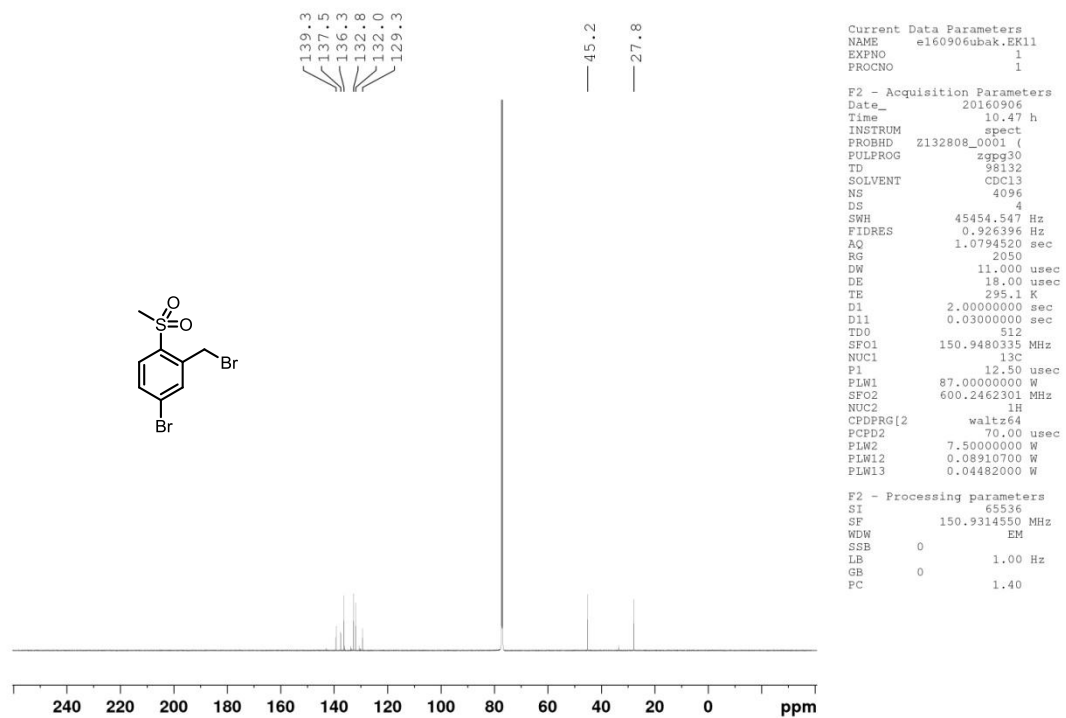
Abbildung 177: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 131.Abbildung 178: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 131.

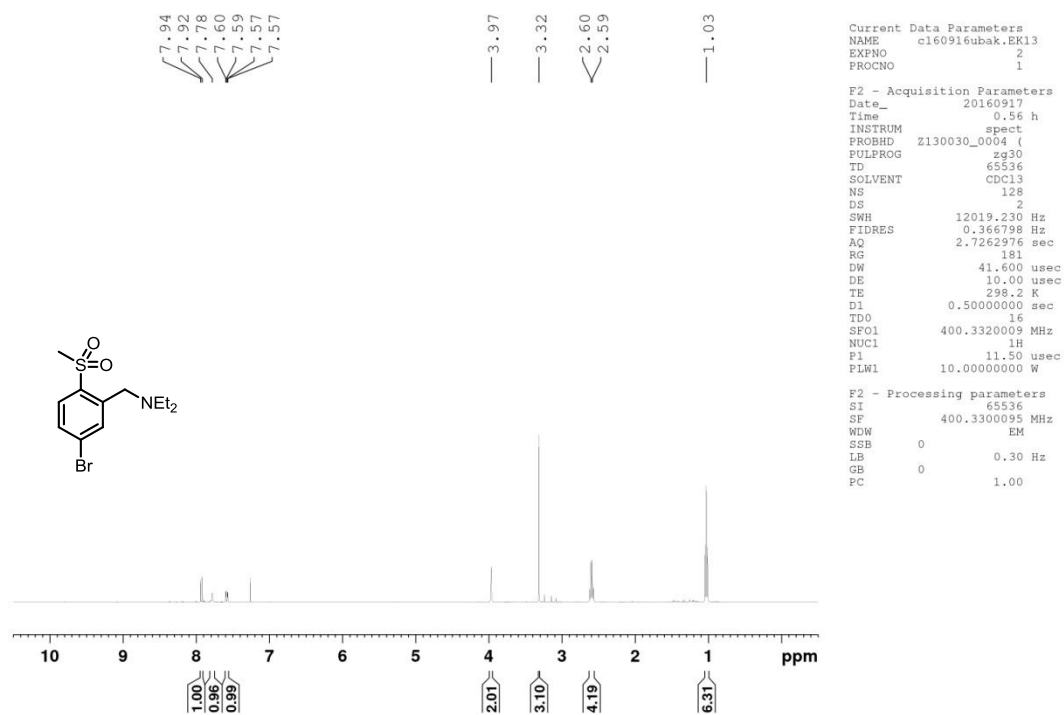
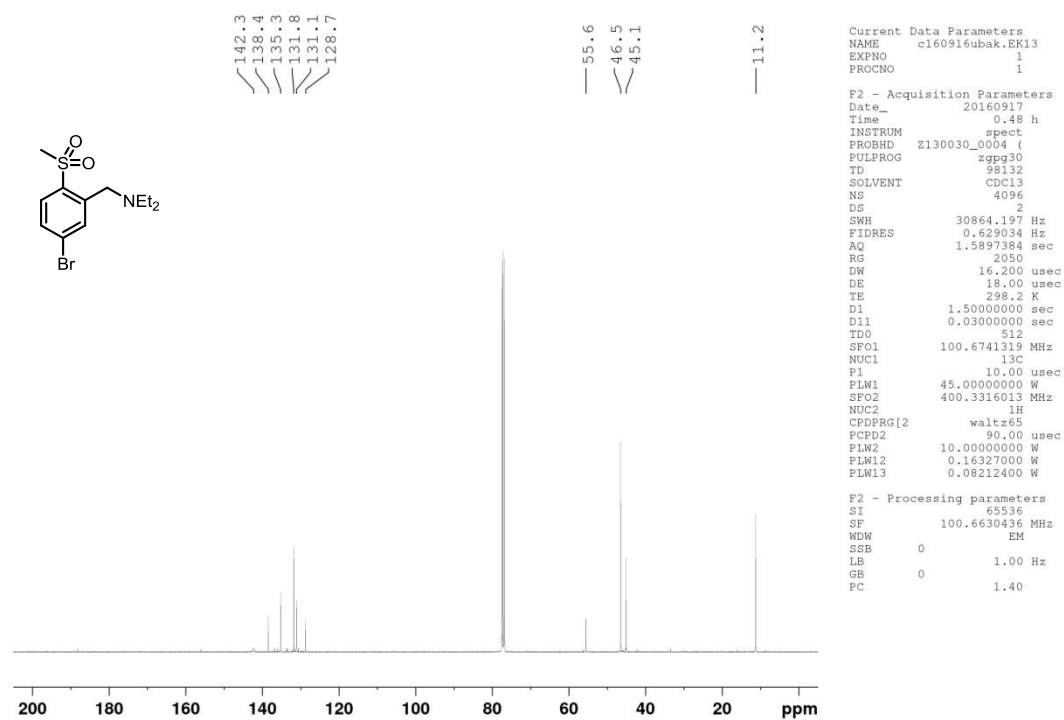
Abbildung 179: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 132.Abbildung 180: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 132.

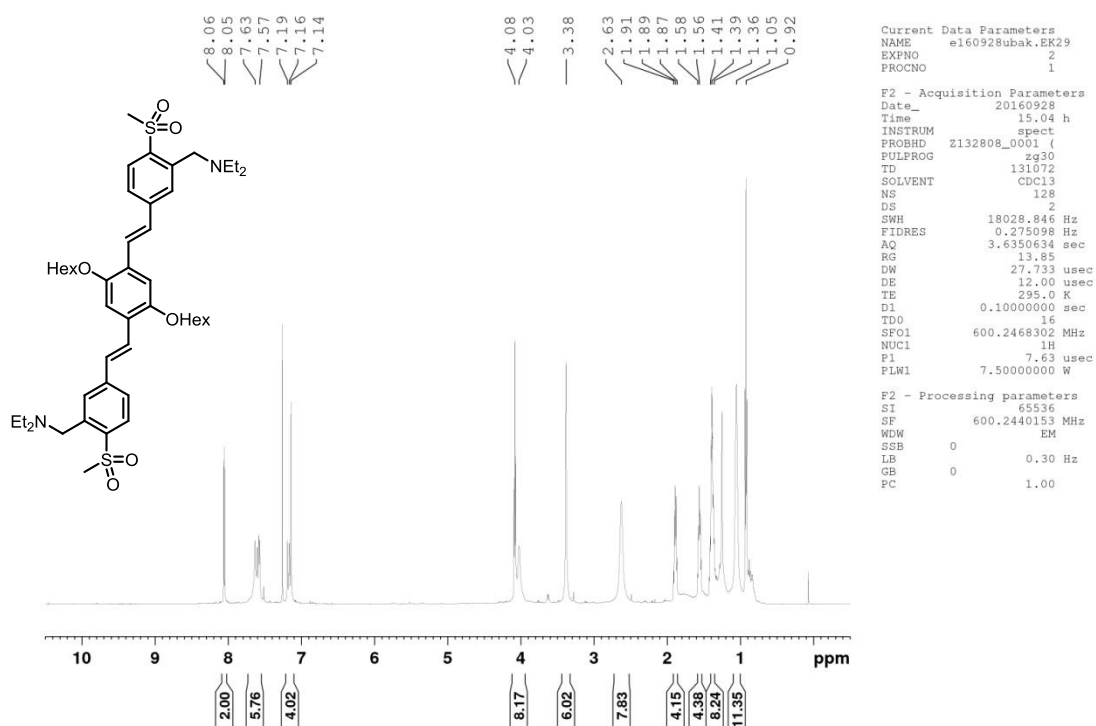
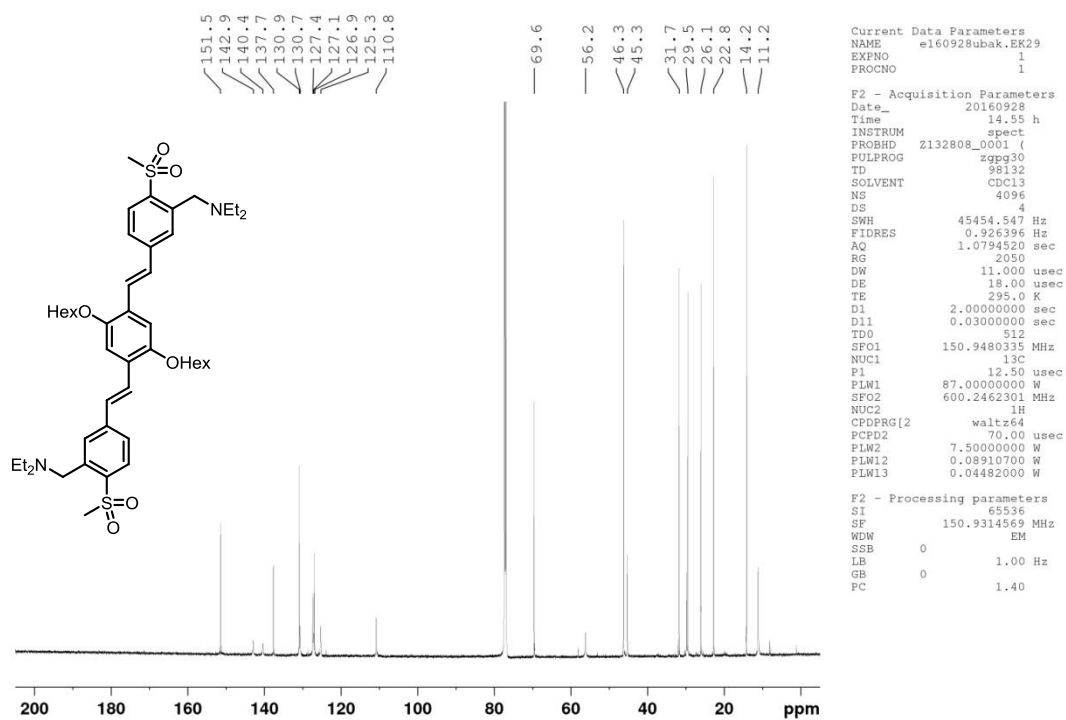
Abbildung 181: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von 136.Abbildung 182: ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) von 136.

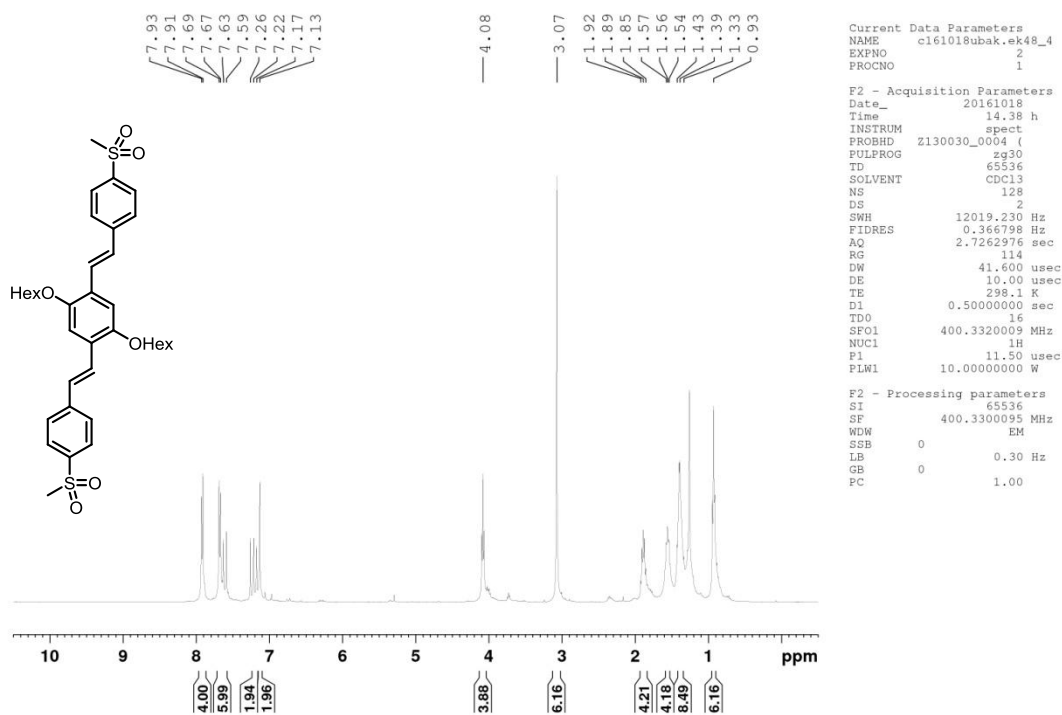
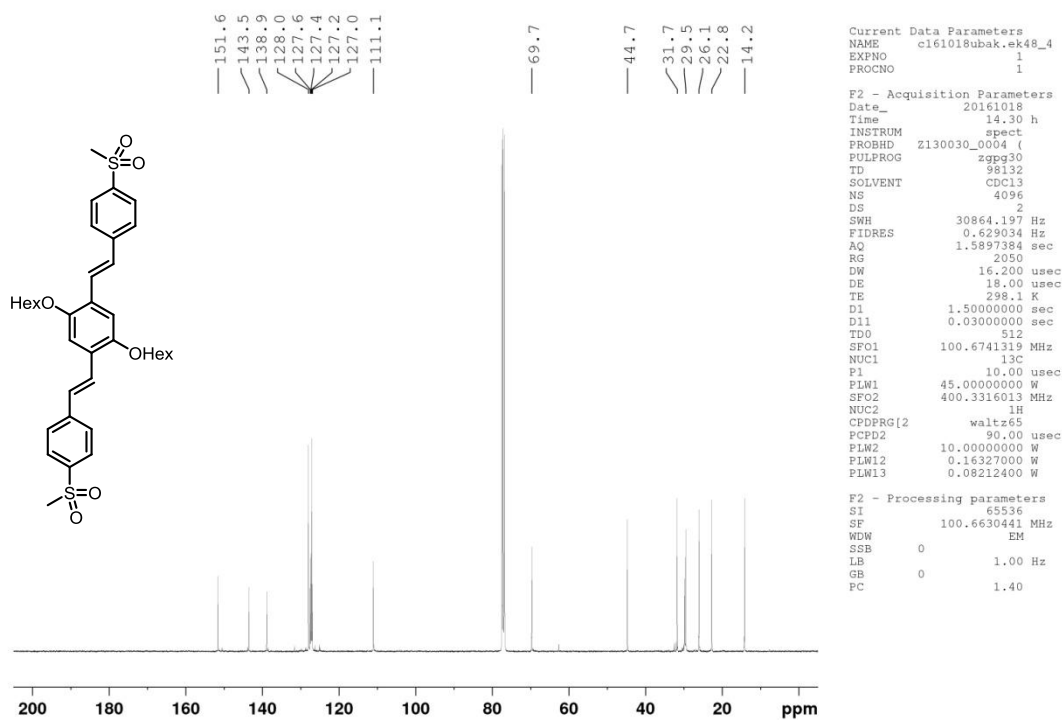
Abbildung 183: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von 137.Abbildung 184: ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) von 137.

Abbildung 185: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) von **138**.Abbildung 186: $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) von **138**.

Abbildung 187: ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) von 140.Abbildung 188: ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) von 140.

Abbildung 189: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 141.Abbildung 190: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 141.

Abbildung 191: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) von 143.Abbildung 192: ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) von 148.

Abbildung 193: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von 145.Abbildung 194: $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) von 145.

8.2 Absorptions- und Emissionsspektren

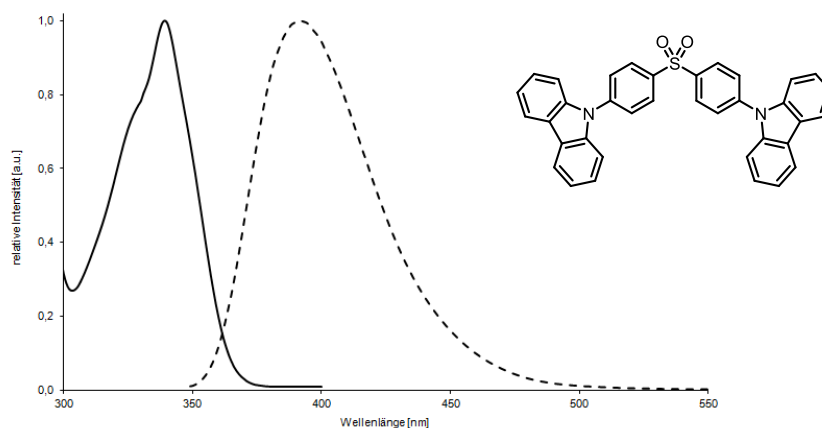


Abbildung 195: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **18**.

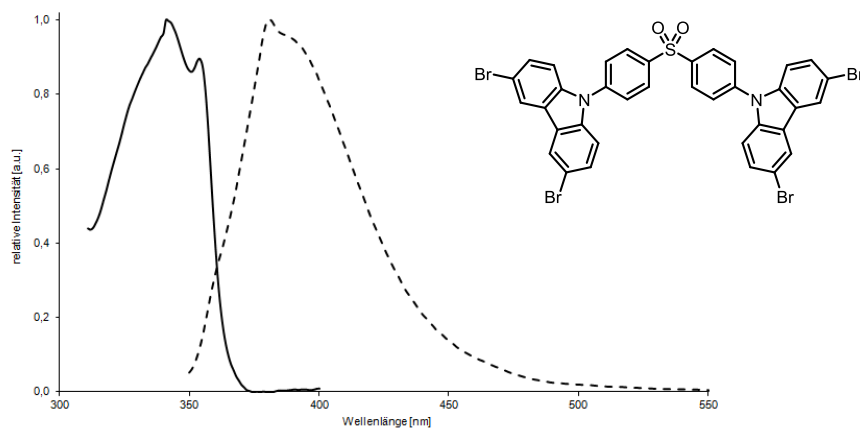


Abbildung 196: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **20**.

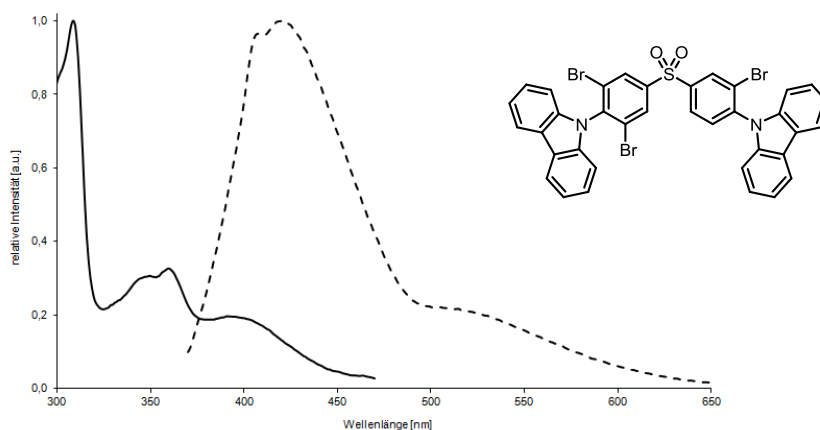


Abbildung 197: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **22**.

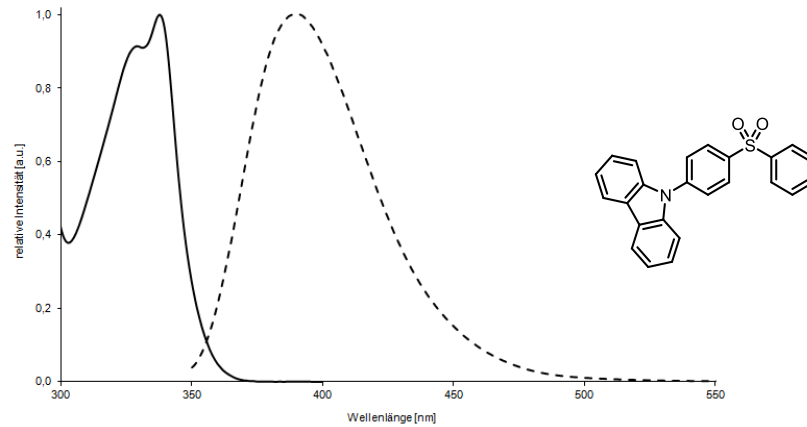


Abbildung 198: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **24**.

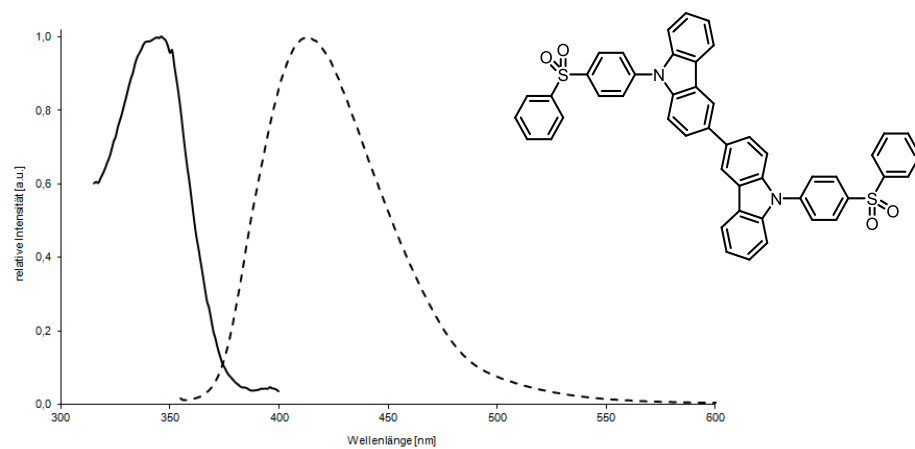


Abbildung 199: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **26**.

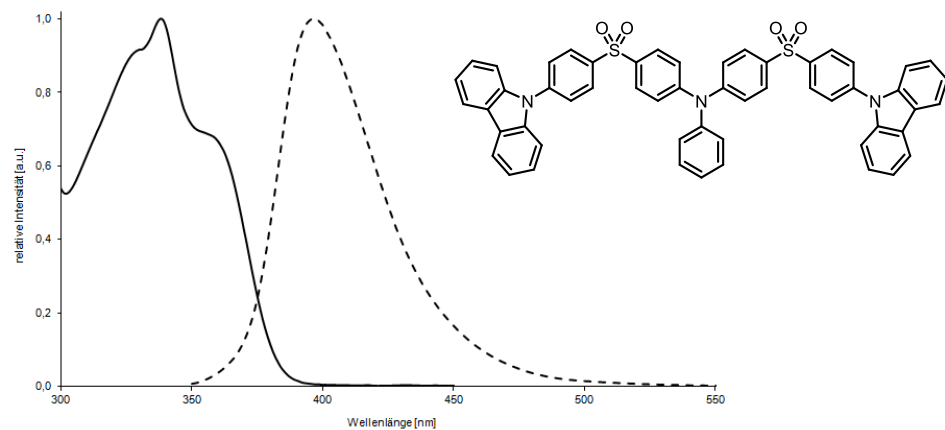


Abbildung 200: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **34**.

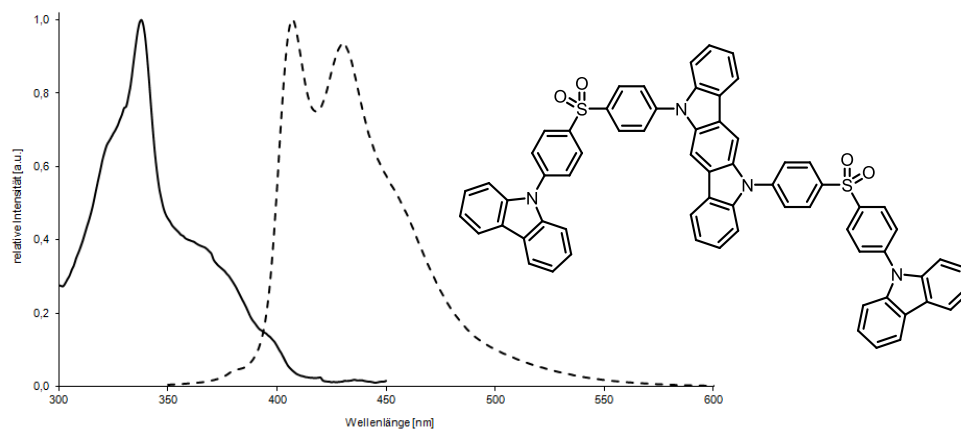


Abbildung 201: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **35**.

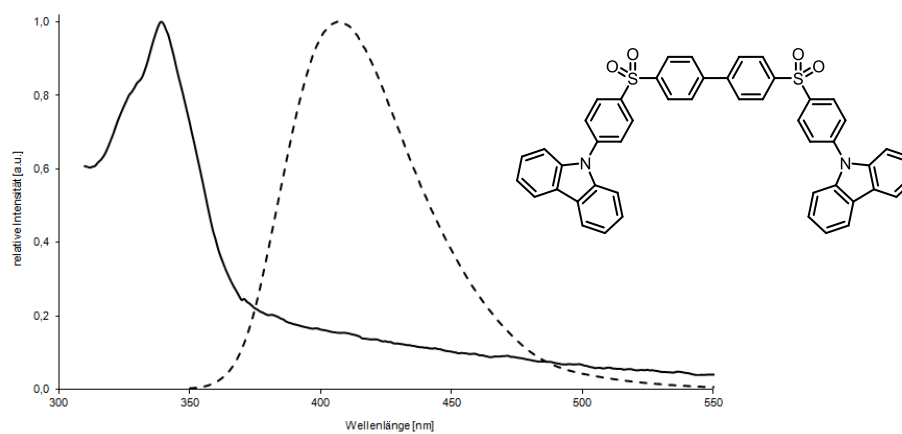


Abbildung 202: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **37**.

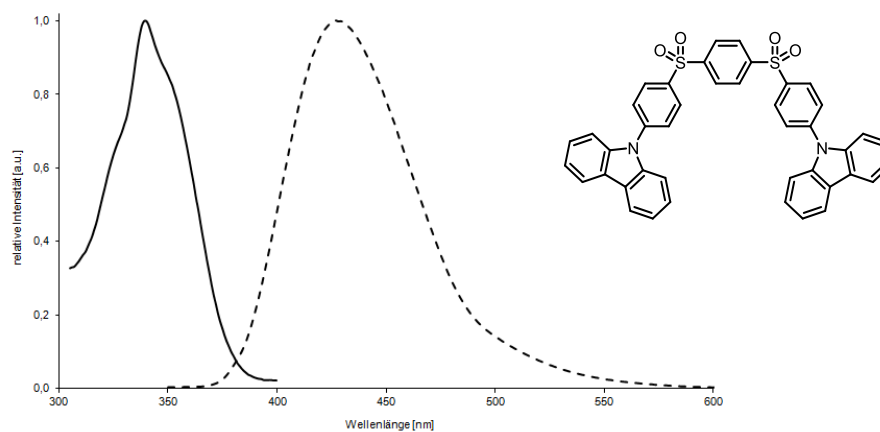


Abbildung 203: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **39**.

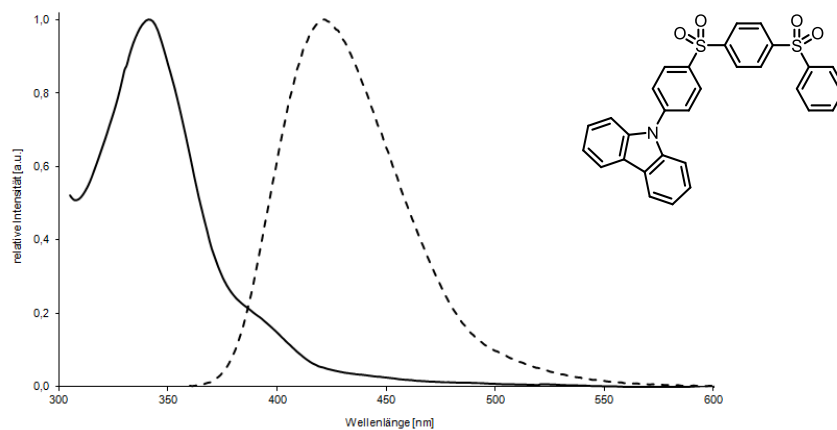


Abbildung 204: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **41**.

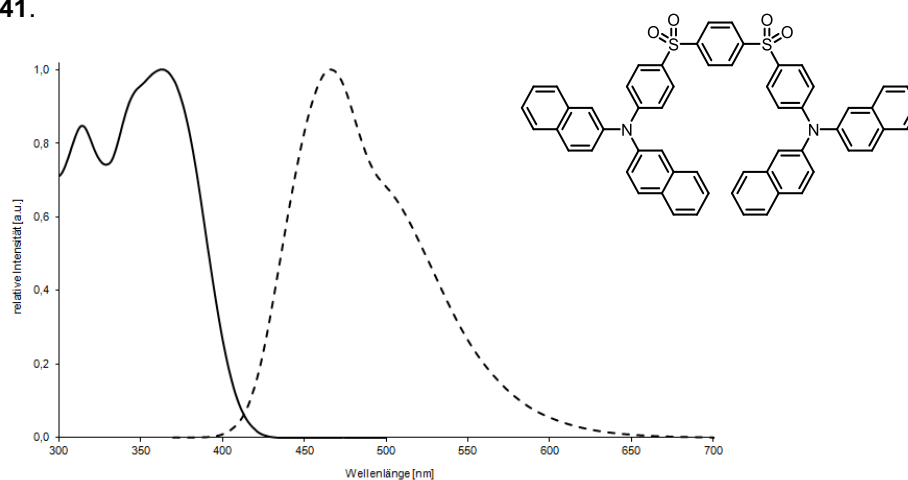


Abbildung 205: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **45**.

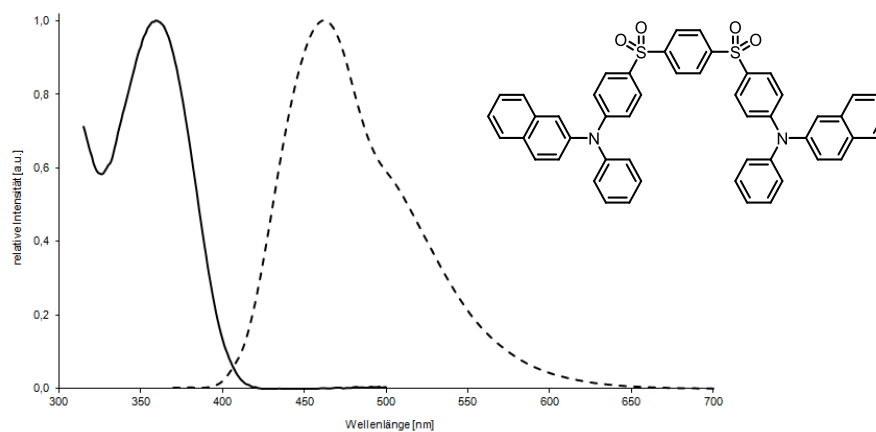


Abbildung 206: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **46**.

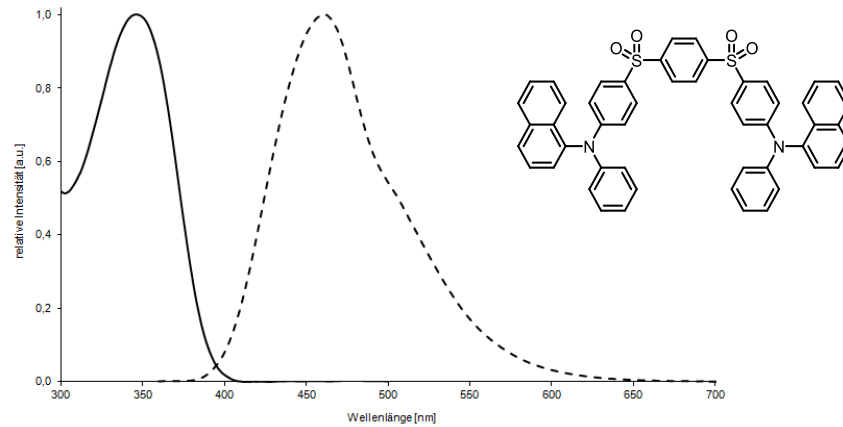


Abbildung 207: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **47**.

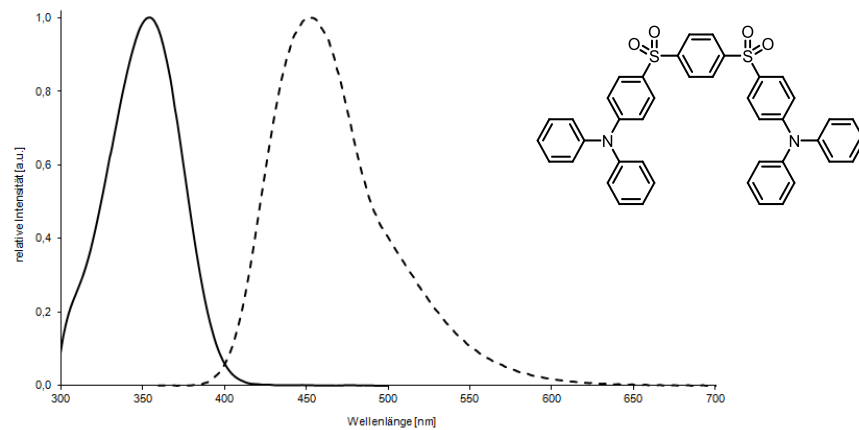


Abbildung 208: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **48**.

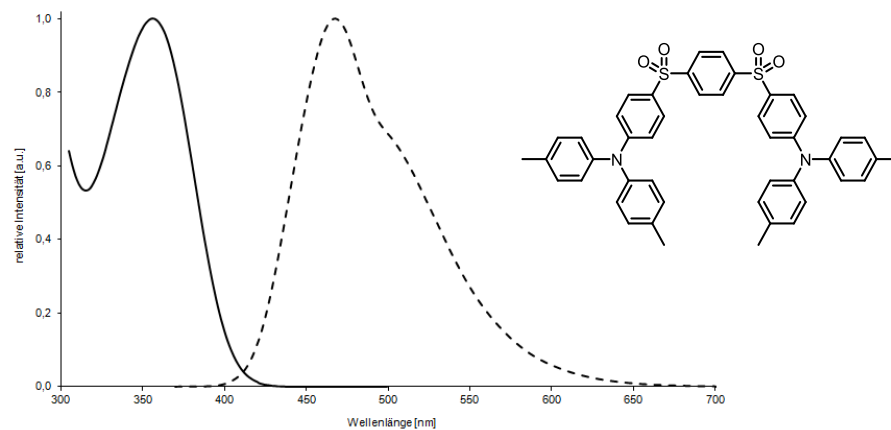


Abbildung 209: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **49**.

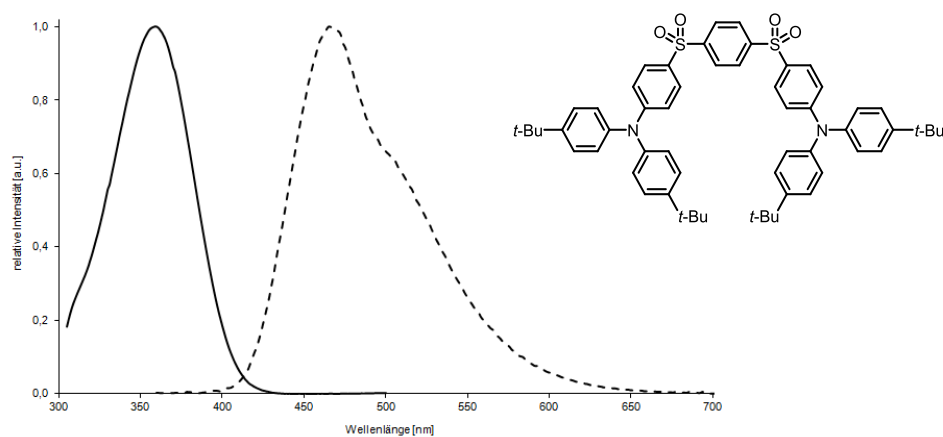


Abbildung 210: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **50**.

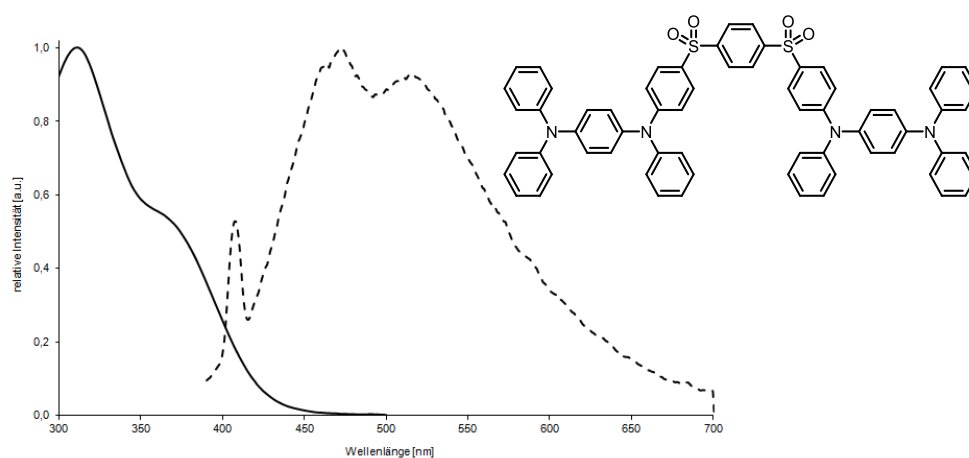


Abbildung 211: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **52**.

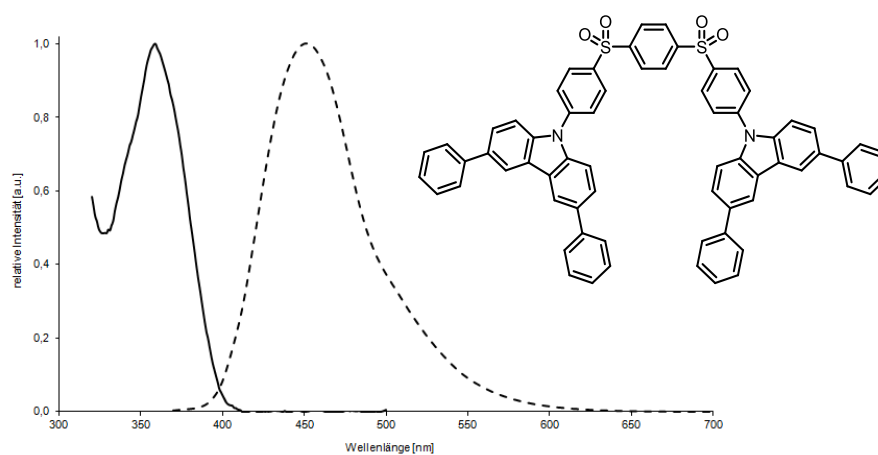


Abbildung 212: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **53**.

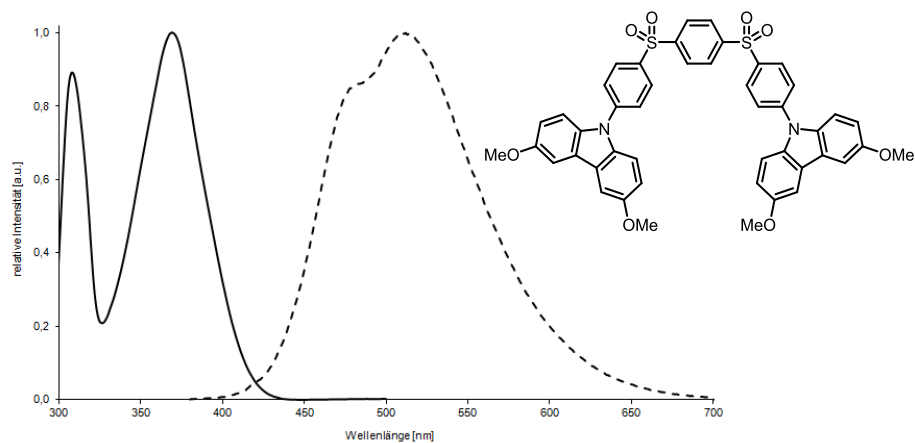


Abbildung 213: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **54**.

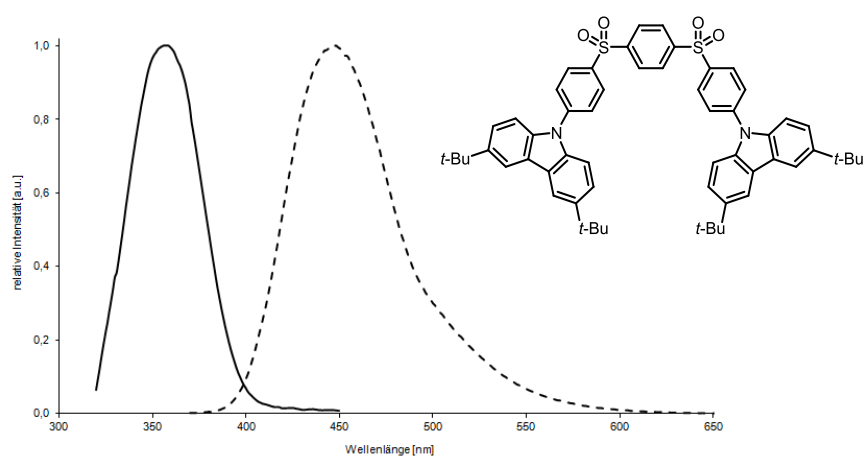


Abbildung 214: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **55**.

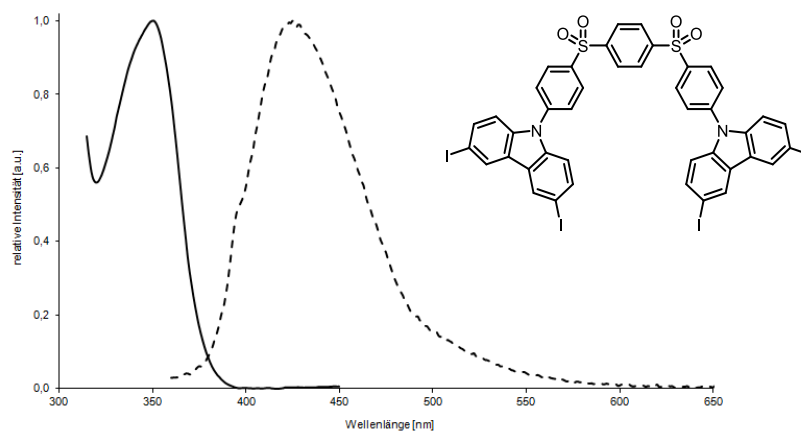


Abbildung 215: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **56**.

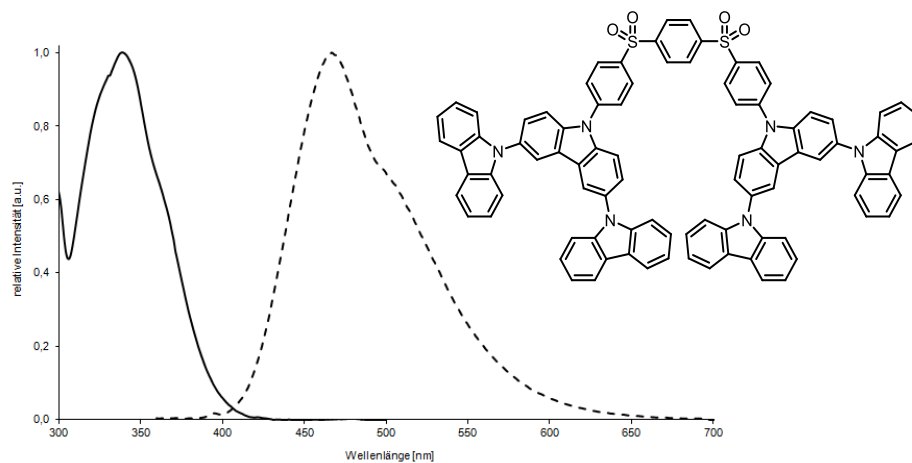


Abbildung 216: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **57**.

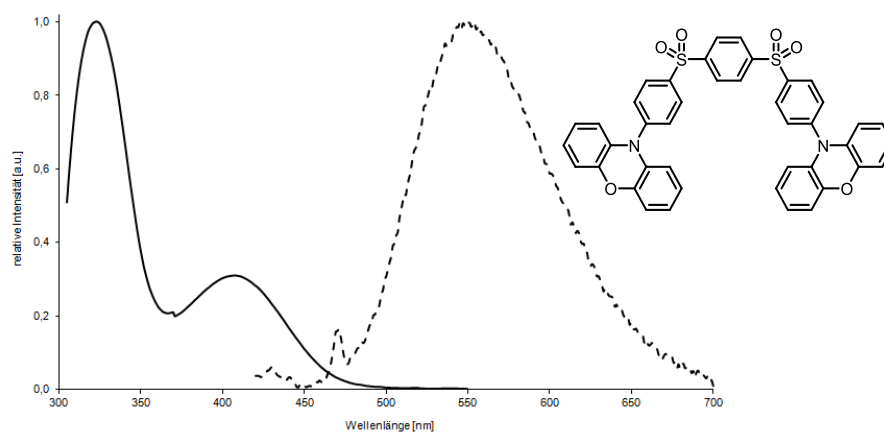


Abbildung 217: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **58**.

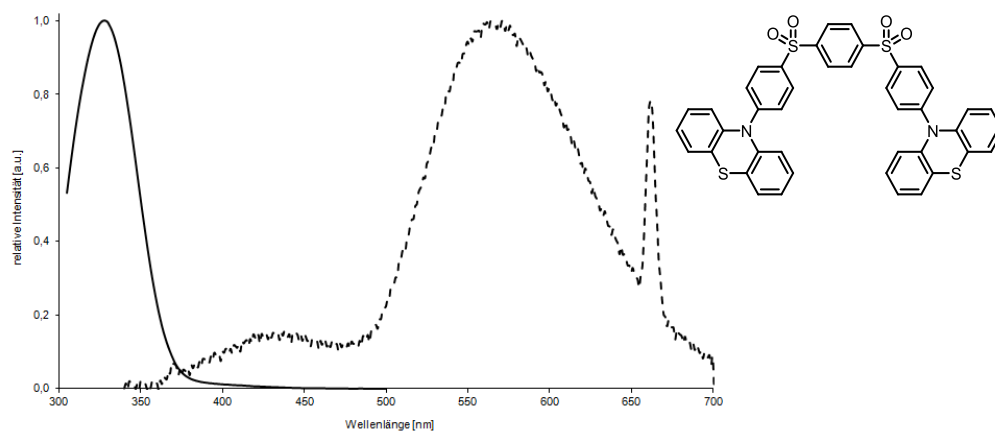


Abbildung 218: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **59** (der Emissionspeak bei 660 nm resultiert aus dem Beugungseffekt der doppelten Anregungswellenlänge von 330 nm).

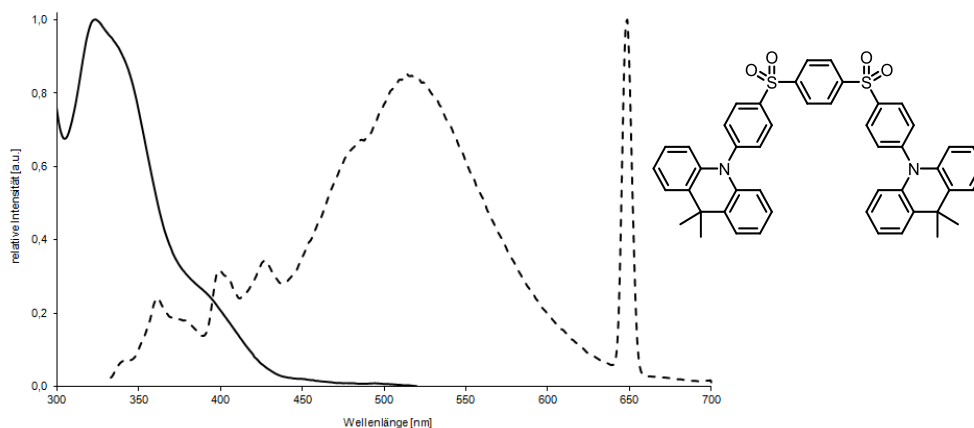


Abbildung 219: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **60** (der Emissionspeak bei 650 nm resultiert aus dem Beugungseffekt der doppelten Anregungswellenlänge von 325 nm).

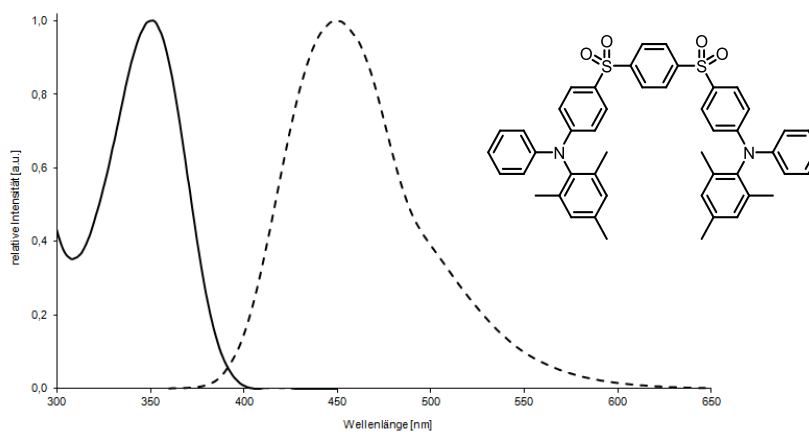


Abbildung 220: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **67**.

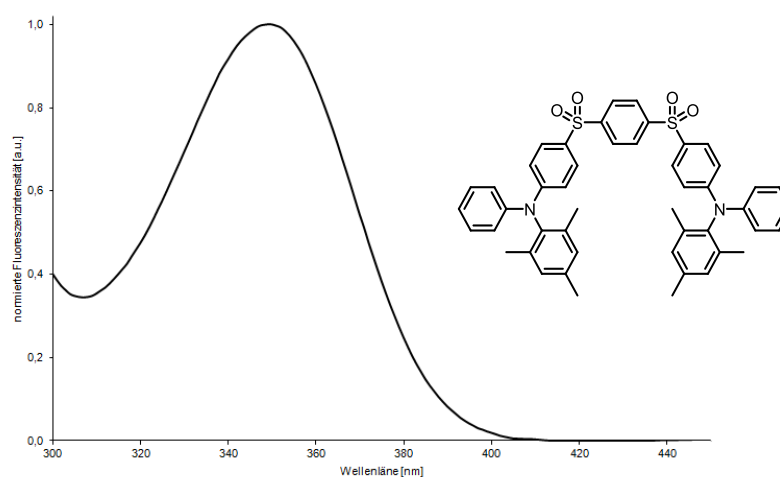


Abbildung 221: Tieftemperaturspektrum (-196 °C): Normierte Phosphoreszenz in 2-Methyltetrahydrofuran von **67**.

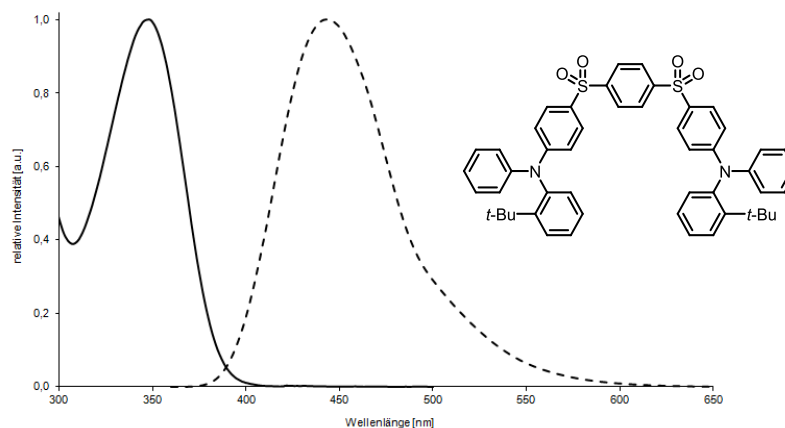


Abbildung 222: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **71**.

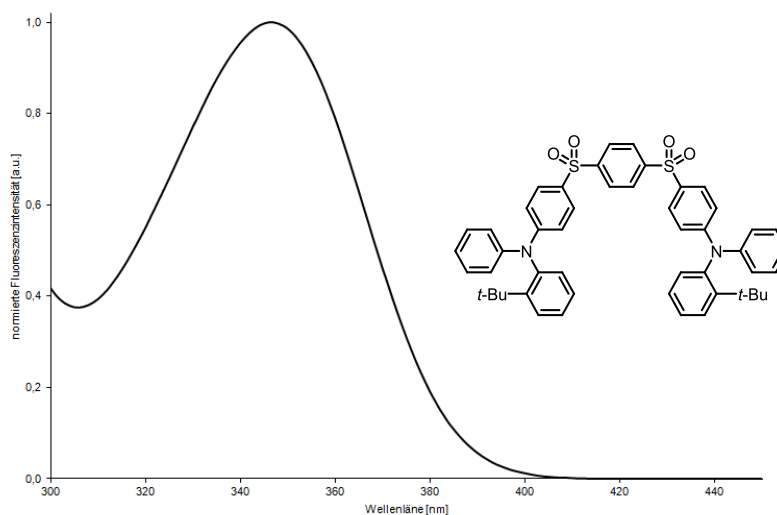


Abbildung 223: Tieftemperaturspektrum (-196 °C): Normierte Phosphoreszenz in 2-Methyltetrahydrofuran von **71**.

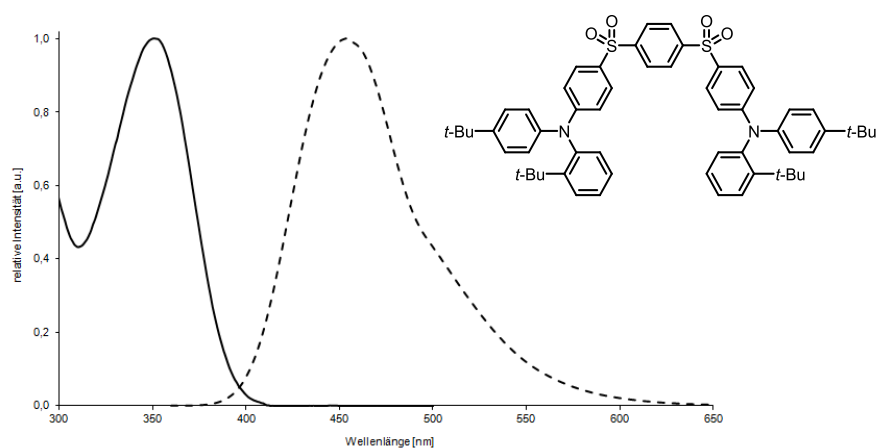


Abbildung 224: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **73**.

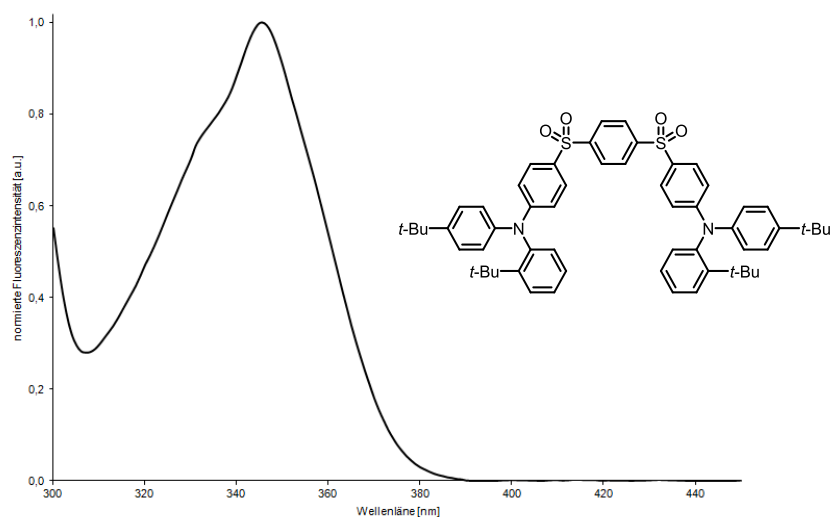


Abbildung 225: Tieftemperaturspektrum (-196 °C): Normierte Phosphoreszenz in 2-Methyltetrahydrofuran von **73**.

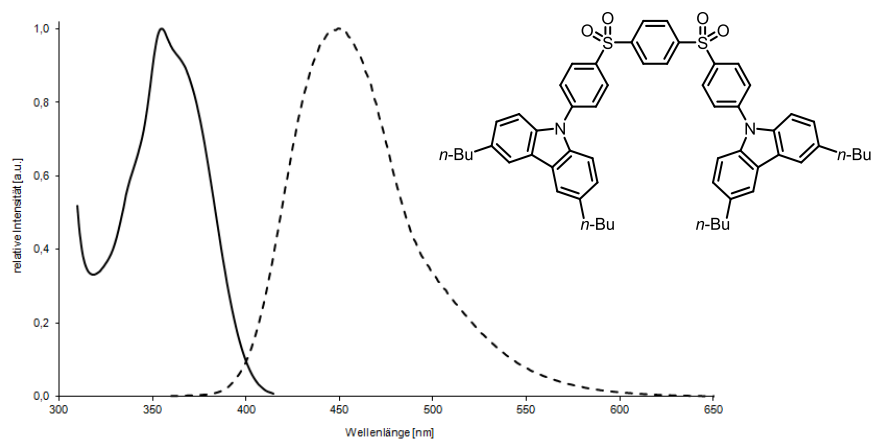


Abbildung 226: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **78**.

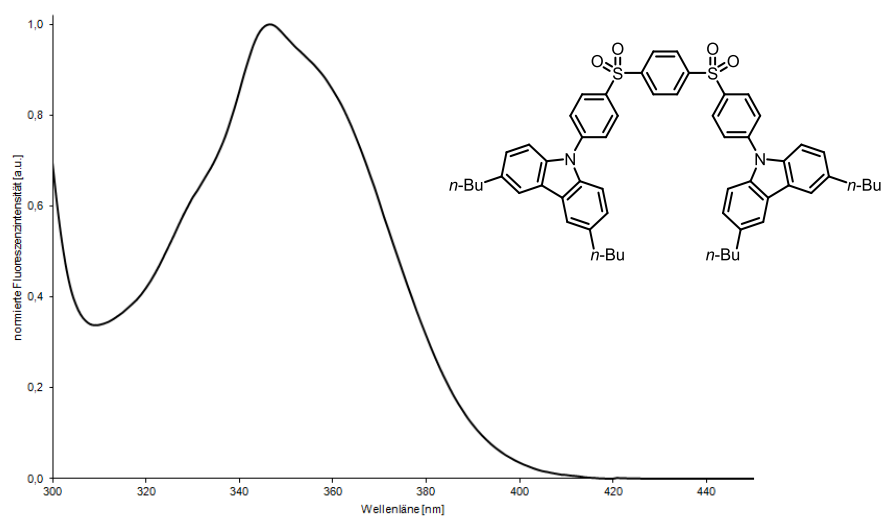


Abbildung 227: Tieftemperaturspektrum (-196 °C): Normierte Phosphoreszenz in 2-Methyltetrahydrofuran von **78**.

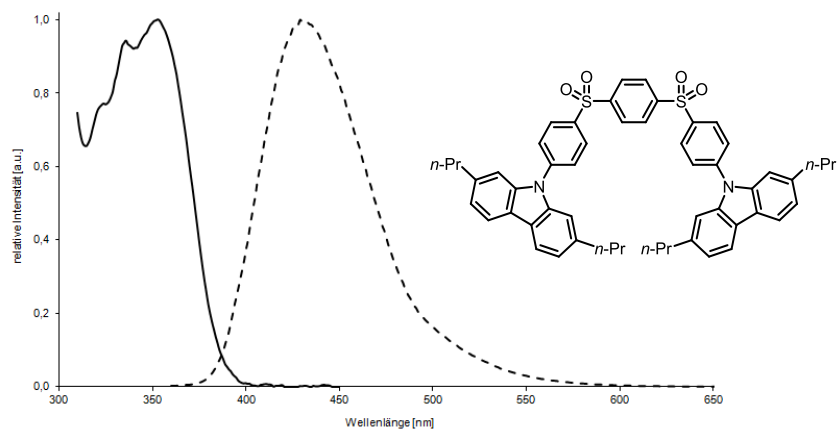


Abbildung 228: Normierte Absorption (durchgezogene Linie) und normierte Emission (gestrichelte Linie) in Toluol von **79**.

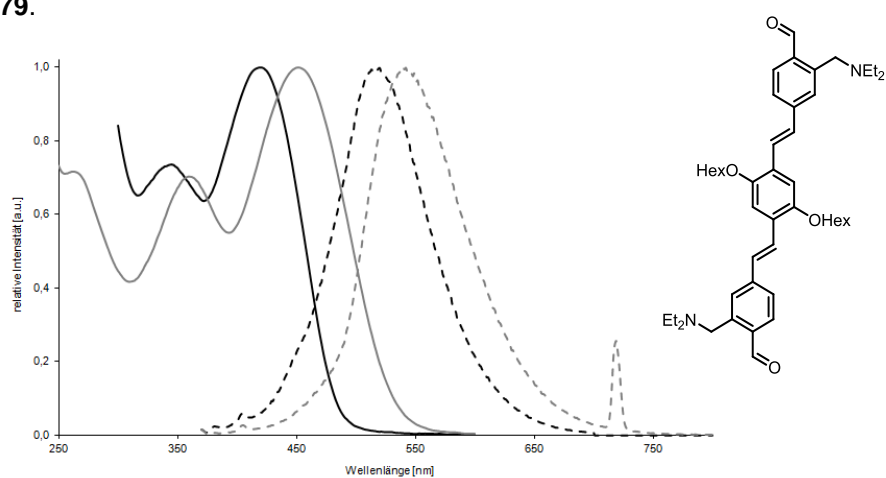


Abbildung 229: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **80** (schwarze Linien) und **80+2H⁺** (graue Linien).

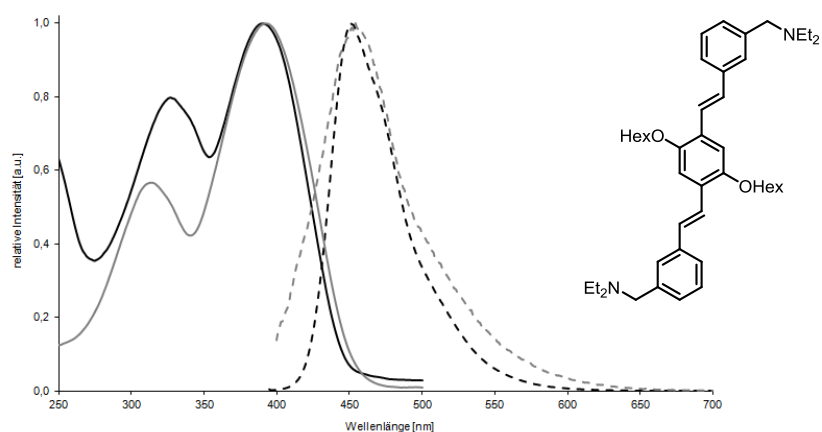


Abbildung 230: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **100** (schwarze Linien) und **100+2H⁺** (graue Linien).

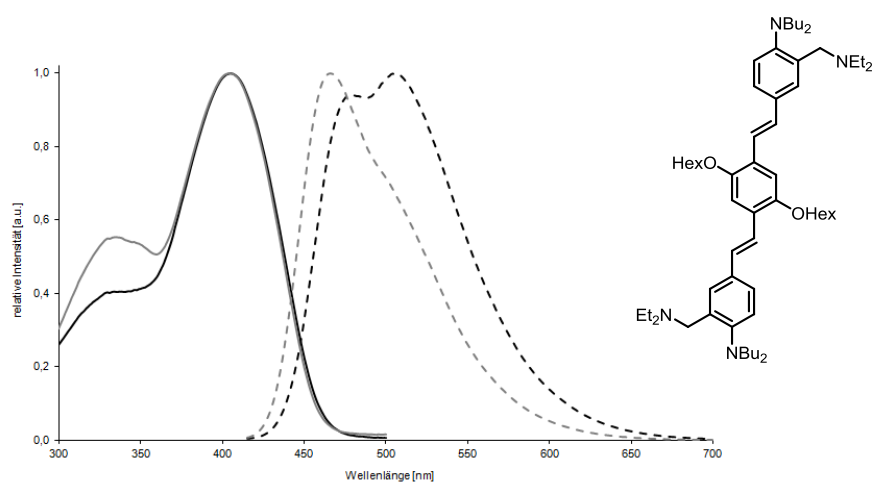


Abbildung 231: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **107** (schwarze Linien) und **107+2H⁺** (graue Linien).

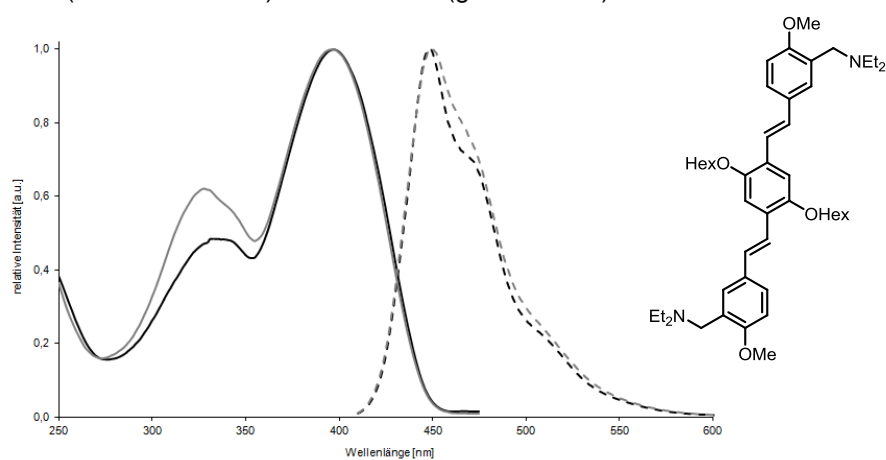


Abbildung 232: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **108** (schwarze Linien) und **108+2H⁺** (graue Linien).

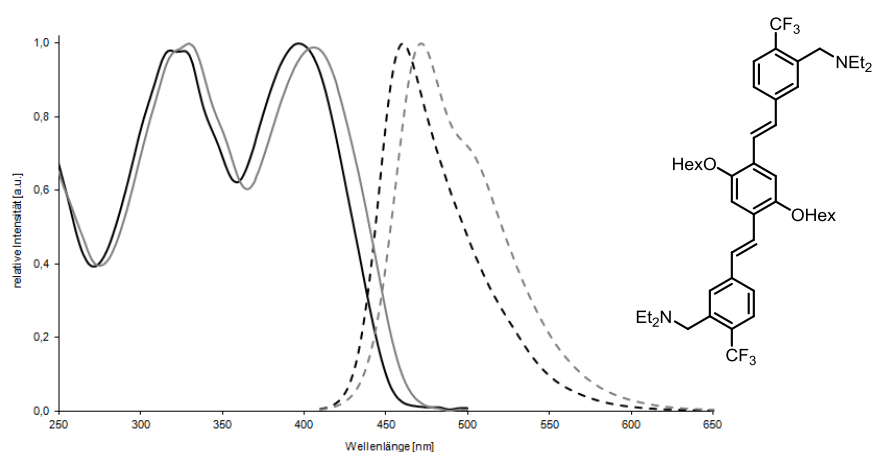


Abbildung 233: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **112** (schwarze Linien) und **112+2H⁺** (graue Linien).

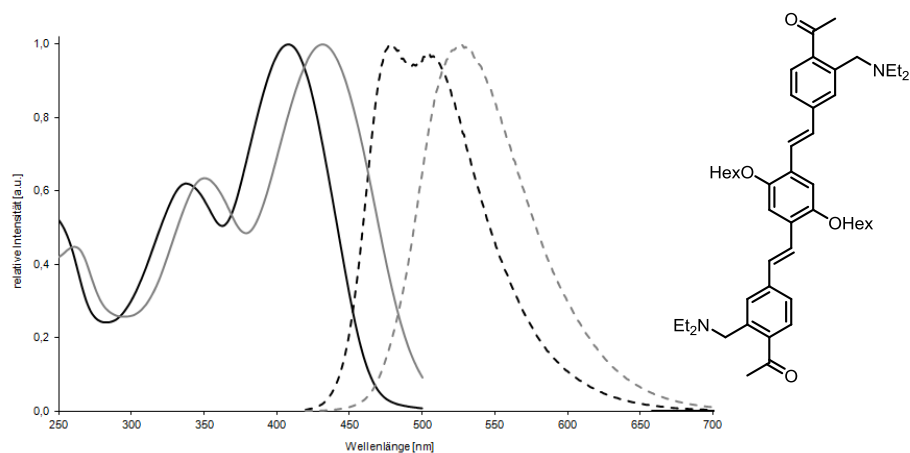


Abbildung 234: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **117** (schwarze Linien) und **117+2H⁺** (graue Linien).

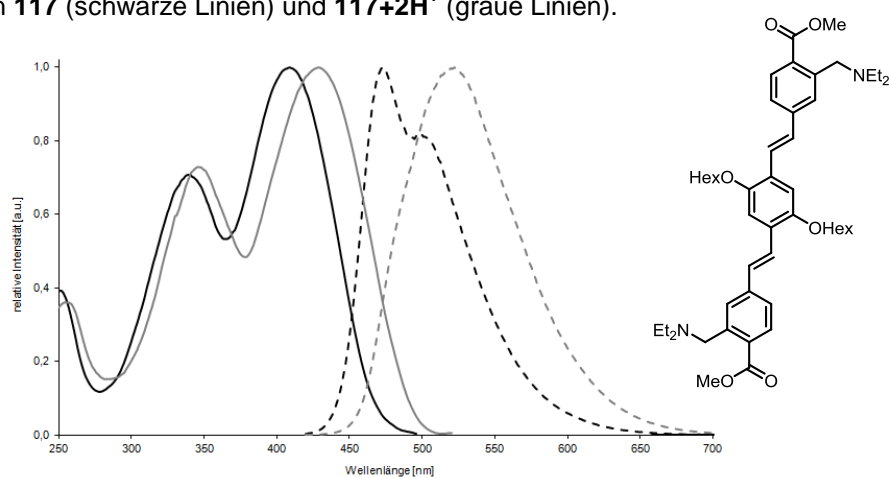


Abbildung 235: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **123** (schwarze Linien) und **123+2H⁺** (graue Linien).

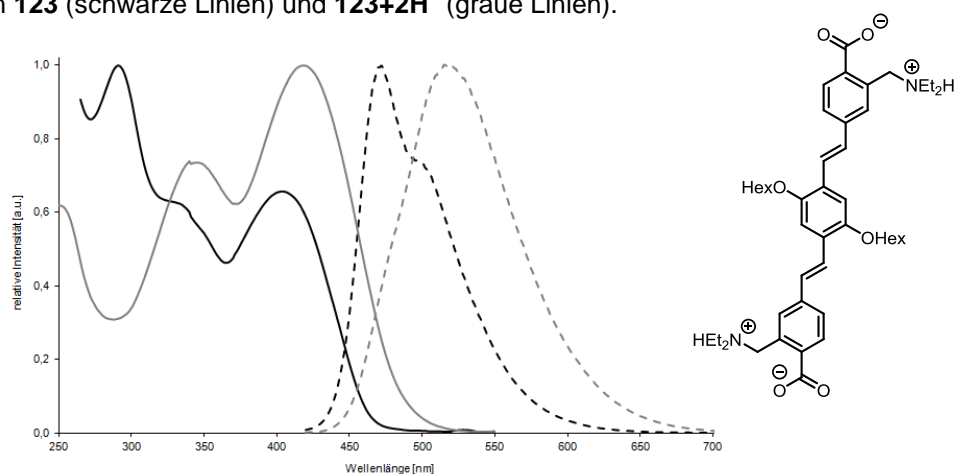


Abbildung 236: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **124** (schwarze Linien) und **124+2H⁺** (graue Linien).

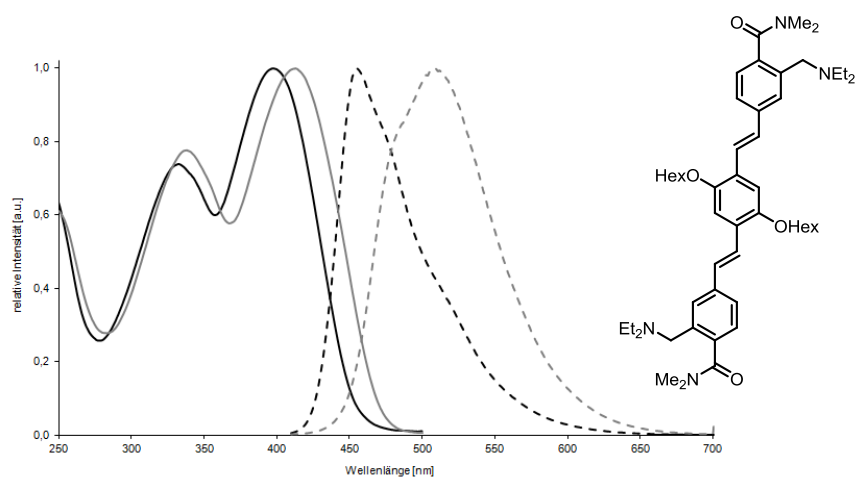


Abbildung 237: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **130** (schwarze Linien) und **130+2H⁺** (graue Linien).

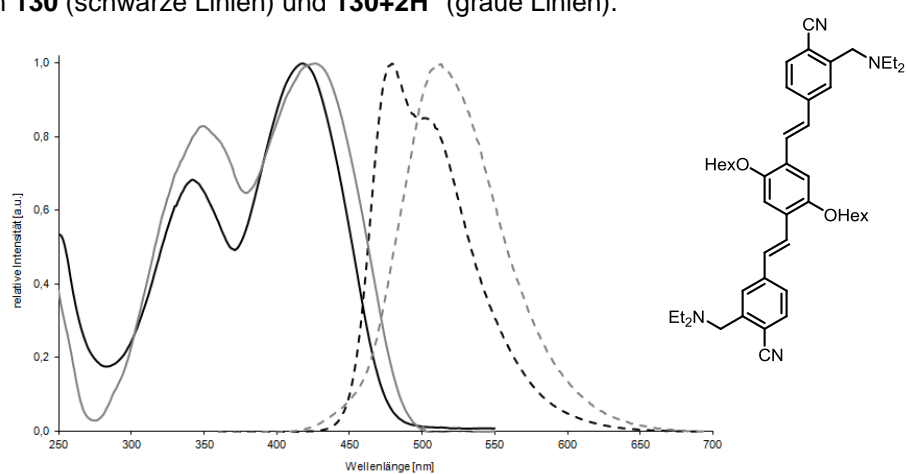


Abbildung 238: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **132** (schwarze Linien) und **132+2H⁺** (graue Linien).

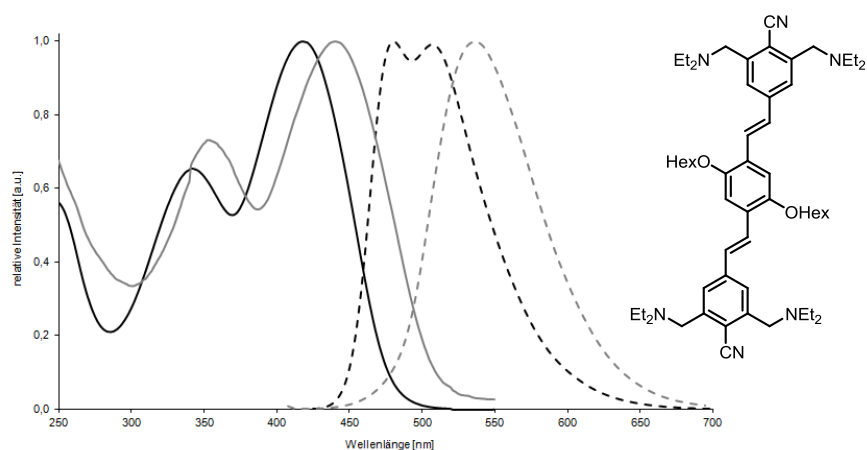


Abbildung 239: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **138** (schwarze Linien) und **138+2H⁺** (graue Linien).

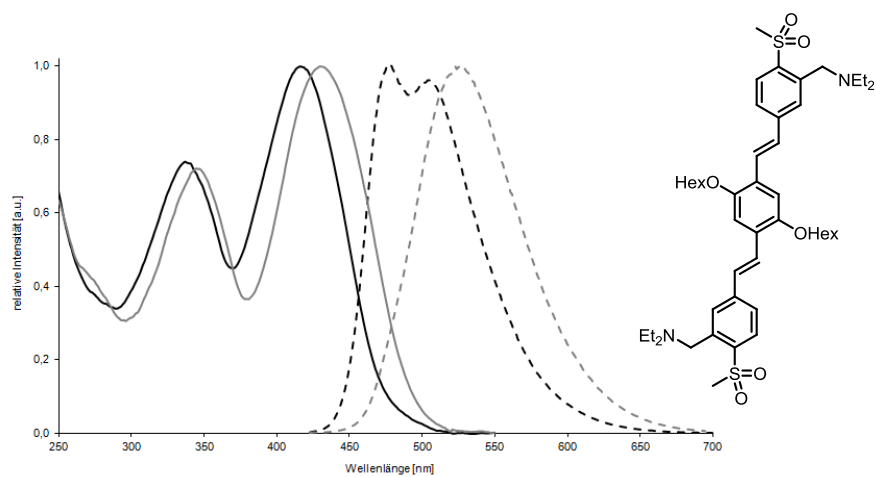


Abbildung 240: Normierte Absorption (durchgezogene Linien), und normierte Emission (gestrichelte Linien) in Toluol von **143** (schwarze Linien) und **143+2H⁺** (graue Linien).

8.3 Cyclovoltammogramme

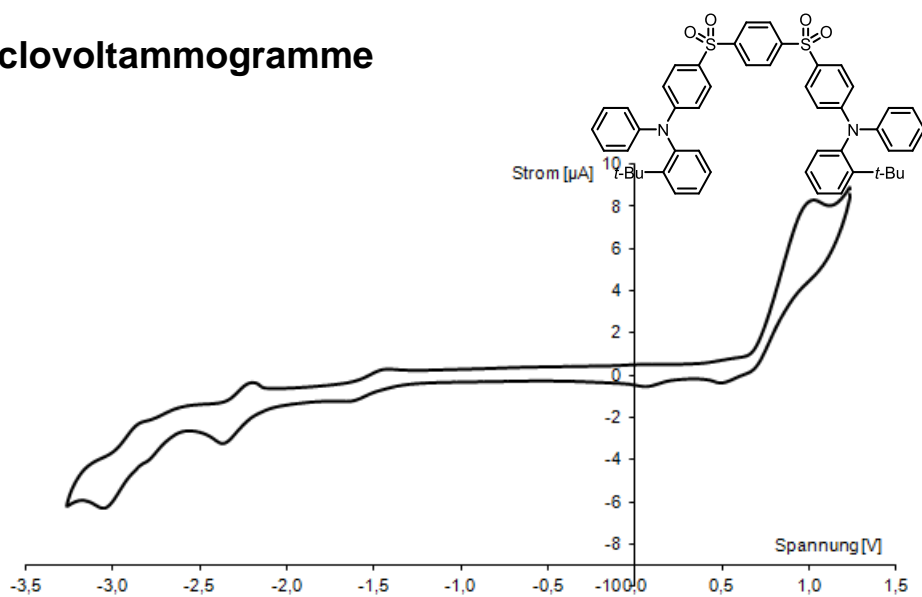


Abbildung 241: Cyclovoltammogramm von 67.

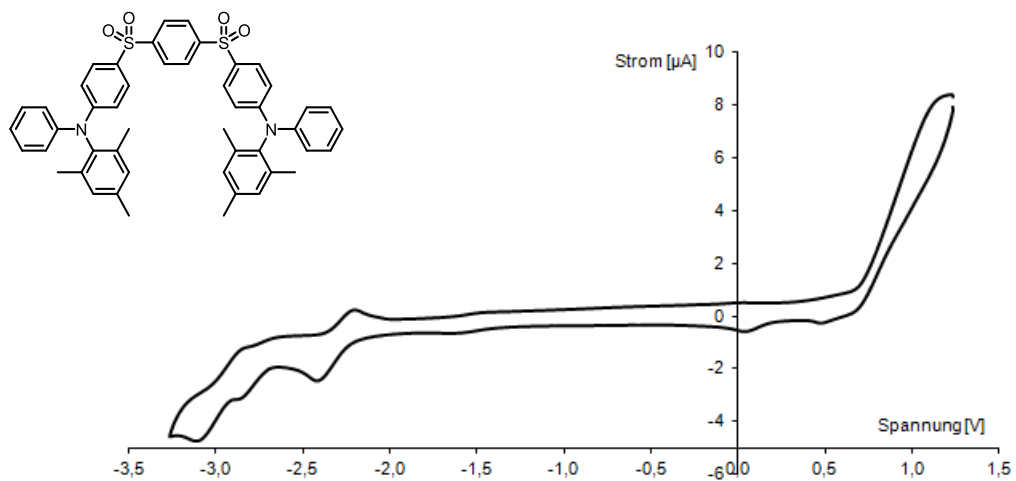


Abbildung 242: Cyclovoltammogramm von 71.

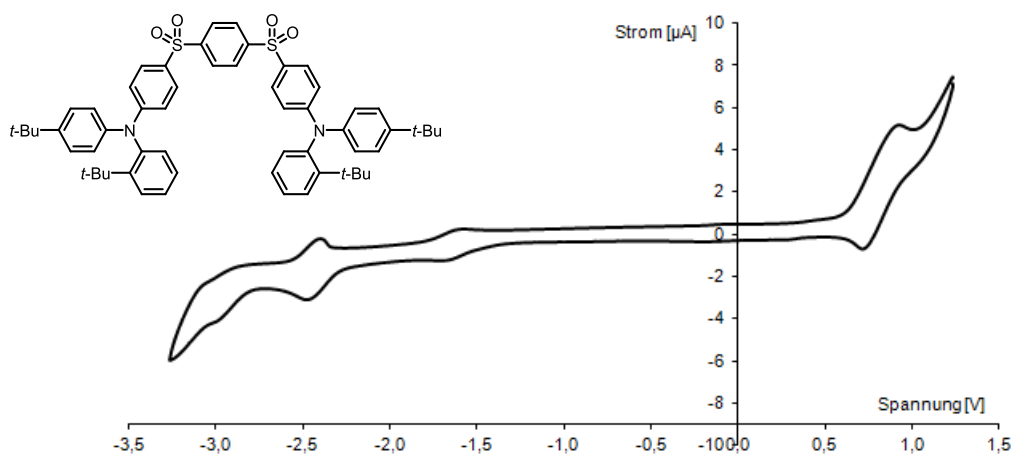


Abbildung 243: Cyclovoltammogramm von 73.

Die Cyclovoltammogramme von **78** und **79** sind in Kapitel 4.2.2 dargestellt.

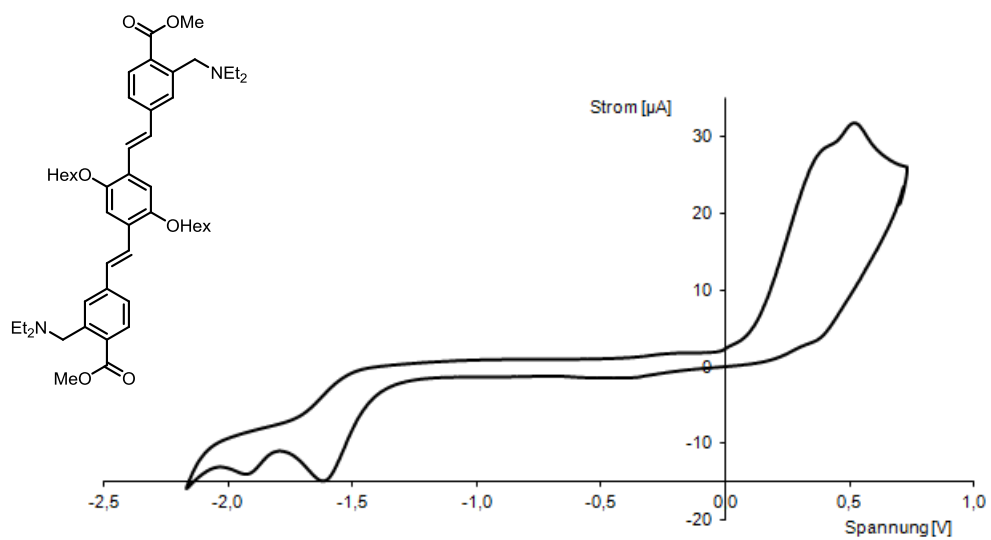


Abbildung 244: Cyclovoltammogramm von **123**.

8.4 Thermogravimetrische Analysen

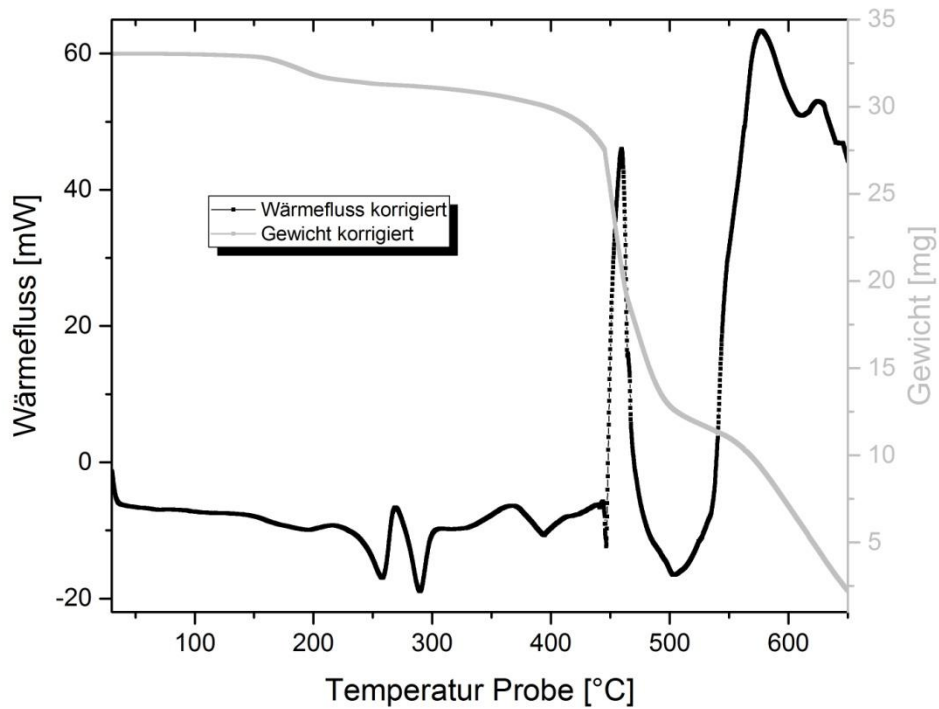


Abbildung 245: Thermogravimetrische Analyse von 67.

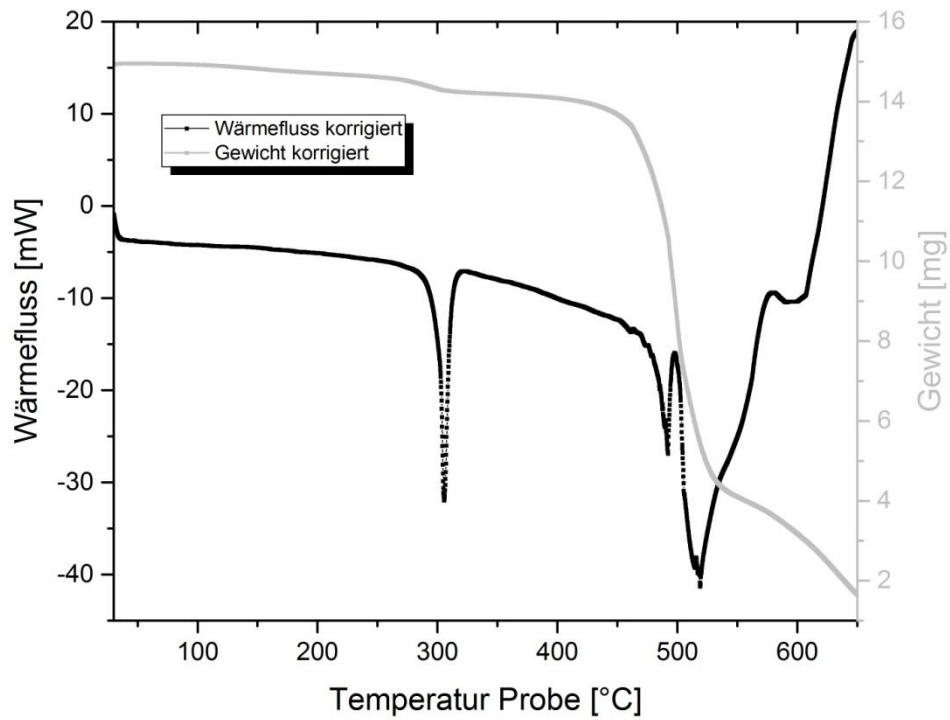


Abbildung 246: Thermogravimetrische Analyse von 71.

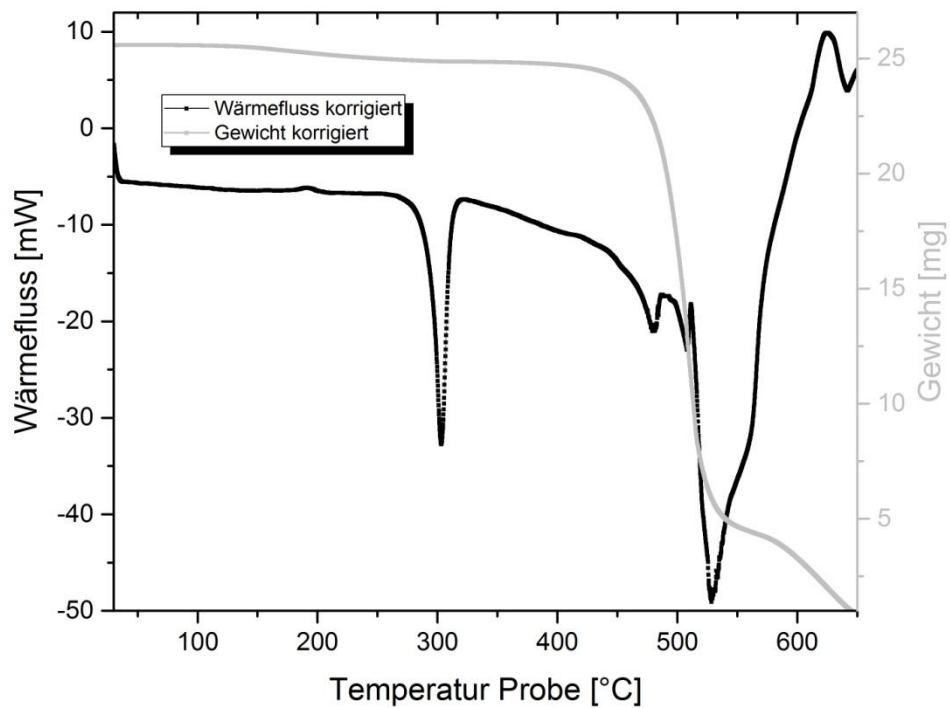


Abbildung 247: Thermogravimetrische Analyse von 73.

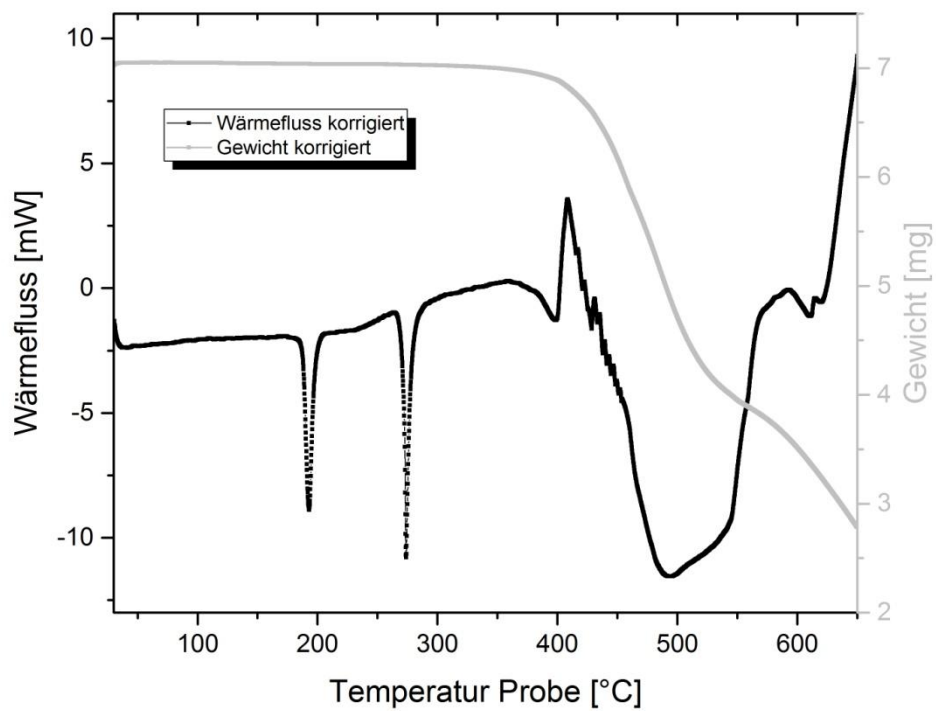


Abbildung 248: Thermogravimetrische Analyse von 78.

9 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben:

Allen voran danke ich Prof. Dr. Uwe Bunz für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können, für sein Interesse und die fachliche Betreuung während meiner Arbeit sowie für die angenehme und zugleich konstruktive Arbeitsatmosphäre.

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen, mit denen ich eine tolle Zeit verbracht habe und die mich unterstützt haben. Für viele hilfreiche und anregende fachliche Diskussionen danke ich besonders: Jan Freudenberg, Manuel Hamburger und Christian Patze. Ein großes Dankeschön geht an meine Korrekturleser Manuela Cassut und Jan Freudenberg.

Ich danke allen Kollegen, die mich mit Tipps bei den zahlreichen Messungen unterstützt haben, besonders Thimon Schwaebel und Emanuel Smarsly. Jan Freudenberg und Jan Kumpf danke ich für die zur Verfügung gestellten Chemikalien.

Kerstin Brödner danke ich für die umfangreiche und außerordentlich engagierte Organisation des Laboralltags, für die Bestellungen von Chemikalien und Verbrauchsmaterial, das Reparieren von Pumpen und Rotis und vieles mehr.

Bei Kerstin Windisch möchte ich mich für die zuvorkommende Bearbeitung aller verwaltungstechnischen Angelegenheiten bedanken, ohne die wir in den Wirren der Bürokratie verloren wären. Kai Seehafer danke ich für die zuverlässige Organisation der Lehre und sonstiger Veranstaltungen.

Für die Präparation und Messung von OLEDs geht mein Dank an Silke Koser, Nils Jürgensen (InnovationLab GmbH, Heidelberg) und Stefan Höfle (LTI, Karlsruhe).

Bei den Mitarbeitern der Abteilungen für NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse bedanke ich mich für unzählige Messungen und die Hilfe bei analytischen Fragestellungen, ebenso bei den Mitarbeitern der Glasbläserei, der Feinmechanik, der Schlosserei, der Elektrowerkstatt, der Chemikalienausgabe und des Reinigungspersonals für die Unterstützung unseres Laboralltags.

Für die Unterstützung bei der synthetischen Arbeit danke ich meinen Forschungspraktikanten Hendrik Hoffmann, Christina Hussong, Eugen Kotlear und Severin Schneider sowie meinen Bachelorstudenten Anna-Lena Ditter und Steffen Maier.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinen Laborpartnern aus Labor 2.11 für die tolle Arbeitsatmosphäre, die den Laboralltag angenehm und unterhaltsam gemacht haben, namentlich Manuela Cassut, Sebastian Intorp, Malte Jesper, Claudia Teusch. Vor allem danke ich meinem Benchnachbarn Elias Rüdiger für die drei gemeinsamen Jahre im Labor, für die außerordentlich gute Zusammenarbeit im Labor und in der Lehre sowie für die unzähligen gemeinsamen Kaffeepausen. Für viele angenehme und interessante Gespräche danke ich auch Jan Kumpf und Stefanie Schmidt.

Für viele gemeinsame Freitags-Mittagspausen danke ich Tanju Eligüzel, Michael Gast und Matthias Hussong.

Allen Kollegen, Angestellten und Studenten, die mich während meiner verschiedenen Lehrtätigkeiten begleitet haben, danke ich für die Zusammenarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich stets moralisch und finanziell in vollstem Umfang unterstützt haben 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 „*Synthese, Untersuchung und Anwendung neuartiger Fluorophore für organische Leuchtdioden und Sensorik*“ 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 erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift