

Technische Universität München
Fakultät für Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Neue vernetzbare Polymere für die OLED Technologie

Eva Lichnerova

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaft

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof.Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation :
1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken
2. Prof. A. Stasko, DrSc., Slowakische Technische Universität,
Bratislava, Slowakei.

Die Dissertation wurde am 22.02.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 18.03.2005 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2001 bis Dezember 2004 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Bereitstellung eines hervorragend ausgestatteten Arbeitsplatzes und vor allem das Vertrauen und die Freiheit, Thematik und Schwerpunkte meiner Dissertation in weitem Rahmen selbst weiterentwickeln zu können.

Genauso herzlich möchte ich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Andrej Staško aus dem Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Technische Universität Bratislava für die Möglichkeit ESR-Messungen durchführen zu können und seine verständnisvolle Art, die mich während meiner Promotion begleitet hat, danken.

Ganz herzlich danke ich Frau Dr.-Ing. H. Samarian. Für ihre große Hilfsbereitschaft und für ihren täglichen Arbeitseinsatz möchte ich ihr meine Bewunderung aussprechen.

Meinen Laborkollegen S. Cesana, M. Bortenschlager und T. Kotre danke ich für das nette Arbeitsklima und ihre Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. M. Rojahn möchte ich sehr herzlich für seine große Hilfsbereitschaft und sein Verständnis danken. Ebenso danke ich den anderen Mitgliedern der ‚OLED-Crew‘, E. Bacher und S. Jungermann für zahlreiche Hilfe in verschiedenen Bereichen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. K. Meerholz und seiner Arbeitsgruppe am Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln für die gute Zusammenarbeit.

Dem gesamten Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe in Garching danke ich für Unterstützung und die Durchführung diverser analytischer Routinemessungen und das hohe Maß an Kollegialität.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Frau N. Manecke und bei der GDCh für die Gewährung eines Stipendiums der Georg-Manecke-Stiftung sehr herzlich bedanken.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie und allen meinen Freunden für die zahlreiche Unterstützung danken.

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz
Abb.	Abbildung
AE	Arbeitselektrode
AIBN	Azobisisobutyronitril
Alq ₃	Tris(8-oxychinolato)aluminium
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
cd	Candela
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMPO	5,5-Dimethylpyrrolin-1-oxid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	Dimethylsulfoxid – deuteriert
DPPF	1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)ferrocen
E _A	Elektronenaffinität
E _F	Fermi-Energie
E _i	Anfangspotenzial
EI	Elektronenstoßionisation
EL	Elektrolumineszenz
EML	<i>Emitting-Layer</i> (Emissionschicht)
eq.	equivalents (Äquivalente)
EPR	Elektronen-Paramagnetische Resonanz
E(t)	Potenzial
ETL	<i>Electron Transporting Layer</i> (Elektronentransportschicht)
E ⁰	Standardpotenzial
E _λ	Umkehrpotenzial
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
HTL	<i>Hole Transporting Layer</i> (Lochtransportschicht)
I	Kernspin

I_E	Ionisierungsenergie
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
$i(t)$	Strom
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (Indium-Zinn-Oxid)
Kap.	Kapitel
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> (Flüssigkristall-Anzeige)
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> (Leuchtdiode)
Lm	Lumen
LTCC	Low Temperature Co-fired Ceramic
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (niedrigstes besetztes Molekülorbital)
m	Multipllett (NMR)
M	Konzentration mol/L
m.a. W.	mit anderen Worten
MMA	Methylmethacrylat
MTDATA	4,4',4''-Tris[<i>N</i> -(3-methylphenyl)- <i>N</i> -phenyl-amino]triphenylamin
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (kernmagnetische Resonanz)
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> (organische Leuchtdiode)
p	para
PANI	Polyanilin
PBD	2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4,-oxadiazol
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
Pd(dba ₂)	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium
Ph	Phenyl
P(^t Bu) ₃	Tri(<i>tert</i> -butyl)phosphan
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PLED	<i>Polymer Light-Emitting Diode</i> (Polymer-Leuchtdiode)
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PS	Polystyrol
PSS	Poly(styrolsulfonsäure)
R	elektrischer Widerstand

RE	Referenzelektrode
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SCE	<i>Standard Calomel Electrode</i> (Standardkalomelelektrode)
t	Triplett (NMR)
TBAPF ₆	Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
TPD	<i>N,N'</i> -Bis (3-methylphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenylbenzidin
UV-vis	Absorptionsspektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts
Vol.	Volumen
δ	Chemische Verschiebung in ppm (NMR)
ε	Absorptionskoeffizient
λ _{max}	Absorptionsmaximum (UV-vis)
μ	Ladungsträgermobilität
ν	Wellenzahl (cm ⁻¹)
Φ	Austrittsarbeit
χ	Injektionsbarriere

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Arbeitsprinzip von OLEDs	3
2.1.1 Physikalisches Prinzip einer Einschicht-OLED	3
2.1.2 Ladungsträgerinjektion	3
2.1.3 Ladungsträgertransport	4
2.1.4 Excitonenbildung und Emission	5
2.1.5 Mehrschicht-OLEDs	6
2.2 In OLEDs eingesetzte Materialien	8
2.2.1 Elektrodenmaterialien	8
2.2.2 Herstellungsverfahren für OLEDs	10
2.2.3 Niedermolekulare organische Ladungstransportmaterialien	11
2.2.4 Leuchtdioden aus Polymeren (PLEDs)	13
2.2.5 Vernetzbare Ladungstransportmaterialien in OLEDs	14
2.3 Palladiumkatalysierte C-N Kupplungsreaktion zur Synthese von Triarylaminen	15
3 Diazosulfonate	19
3.1 Eigenschaften von Diazosulfonaten	19
3.2 Diazosulfonathaltige Polymere	20
4 Zielsetzung	22
5 Synthese der Monomere	23
5.1 Synthese der Lochtransporter	23
5.1.1 Syntheserouten für Amin1	23
5.1.2 Synthese von Amin2 und Amin3	26
5.2 Synthesen von Diazosulfonaten zum Einbau der Polymeren	28
5.2.1 Allgemeines zur Synthese von Diazosulfonaten	28
5.2.2 Synthese von Azo1	28
5.2.3 Synthese von Azo2	29
5.2.4 Synthese von Azo3	30
5.2.5 Synthese von Azo4	31
5.3 Synthese von diazosulfonathaltigen Aminen	31
5.3.1 Synthese von Amin4	32
5.3.2 Synthese von Amin5	33

6 Copolymerisation	34
6.1 Copolymerisationsverhalten von Aminen	34
6.1.1 Grundlagen der radikalischen Copolymerisation	34
6.1.2 Kinetik der Polymerisation des Systems Amin1/Styrol	39
6.1.3 Copolymerisationsparameter des Systems Amin1/Styrol	40
6.1.3.1 ¹ H-NMR Spektroskopie	41
6.1.3.2 IR Spektroskopie	43
6.1.3.3 Elementaranalyse	45
6.1.3.4 Copolymerisation – Zusammenfassung	47
6.2 Radikalische Copolymerisation von Diazosulfonaten	47
6.3 Co- und Terpolymerisation von Aminen mit diazosulfonathaltigen Monomeren	49
6.4 Thermisch vernetzbare Polymere	51
6.4.1 Copolymerisation von Amin1 mit AzoT	52
7 UV-vis Untersuchungen an Modellverbindungen	57
7.1 Photolyse von Diazosulfonaten in wässriger Lösung	57
7.2 Photolyse von Aminen 4-5 in wässriger Lösung	59
7.3 Uv-vis- Spektroskopie von Aminen	62
7.4 UV-vis Spektroskopie von Copolymeren in Lösung	65
7.5 UV-vis Spektroskopie von Copolymeren als Film auf ITO	65
8 Untersuchungen mittels EPR Spektroskopie	68
8.1 Elektronen-Paramagnetische Resonanz (EPR)	68
8.1.1 Spintrap – Experimente	70
8.2 Experimentelle Ergebnisse	72
8.2.1 EPR Untersuchungen an den Diazosulfonaten	72
8.2.2 EPR Spektren von Diazosulfonaten in der Gegenwart von Aminen	73
8.2.3 Untersuchungen der Polymerfilme	75
9 Elektrochemische Eigenschaften	76
9.1 Cyclovoltammetrie	76
9.2 Elektrochemische Charakterisierung der dargestellten Amine	78
10 Einsatz in OLED	82
11 Zusammenfassung	84
12 Teil 2 - Diazosulfonate als Reduktionsmittel	86
12.1 Einleitung	86
12.2 Motivation und Zielsetzung	87

12.3 UV-vis Untersuchungen der Reduktion von Ag ⁺ mit Diazosulfonaten	88
12.4 Untersuchungen zur Schichten-Leitfähigkeit	96
12.5 Teil 2 - Zusammenfassung	97
13 Experimenteller Teil	99
13.1 Allgemeines	99
13.2 Geräte und Hilfsmittel	99
13.3 Amin1	100
13.3.1 <i>N</i> -(4-Bromophenyl)-2-methylacrylamid	100
13.3.2 <i>N</i> -(4-Diphenylaminophenyl)-2-methylacrylamid	101
13.3.3 <i>N</i> -(4-Nitrophenyl)diphenylamin	101
13.3.4 4- <i>N,N</i> -Diphenylaminoanilin	102
13.3.5 <i>N</i> -(4-Diphenylaminophenyl)-2-methylacrylamid	103
13.3.6 (4-Bromophenyl)-diphenylamin	103
13.3.7 <i>N</i> -(4-Diphenylaminophenyl)-benzophenonimin	104
13.3.8 4-(<i>N,N</i> -Diphenylamino)anilin	105
13.3.9 <i>N</i> -(4-Diphenylamino-phenyl)-2-methylacrylamid	105
13.4 Amin2	106
13.4.1 <i>N,N,N'</i> -Triphenylphenylendiamin	106
13.4.2 <i>N,N,N'</i> -triphenyl- <i>N'</i> -(4-bromphenyl)phenylendiamin	106
13.4.3 <i>N</i> -{4-[(Diphenylaminophenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-benzophenonimin	107
13.4.4 <i>N,N,N'</i> -Triphenyl- <i>N'</i> -(4-aminophenyl)phenylendiamin	108
13.4.5 <i>N</i> -{4-[(4-Diphenylamino-phenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-2-methyl-acrylamid	109
13.5 Amin3	109
13.5.1 4-Brom-4'-(<i>N,N</i> -diphenylamino)biphenyl	109
13.5.2 <i>N,N,N</i> -Triphenylbenzidin	110
13.5.3 <i>N,N,N'</i> -Triphenyl- <i>N</i> -(4-bromphenyl)benzidin	111
13.5.4 <i>N</i> -{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino]-phenyl}benzophenonimin	112
13.5.5 <i>N,N,N'</i> -Triphenyl- <i>N</i> -(4-aminophenyl)benzidin	112
13.5.6 <i>N</i> -{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino]-phenyl}-2-methylacrylamid	113
13.6 Amin4	114
13.6.1 Tris-(4-bromophenyl)-amin	114
13.6.2 Tris-(4-benzophenonimin)-triphenylamin	114

13.6.3 Tris(4-Aminophenyl)amin.....	115
13.6.4 <i>N</i> -{4-[Bis-(4-amino-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid.....	116
13.6.5 <i>N</i> -{4-[Bis-(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid	117
13.7 Amin5.....	117
13.7.1 Tris(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)amin	117
13.8 Azo1	118
13.8.1 Aminophenylmethacrylamid	118
13.8.2 Natrium-4-methacrylaminophenyldiazosulfonat.....	119
13.9 Azo2	120
13.9.1 Aminostyrol.....	120
13.9.2 Natrium-3-Vinylphenyldiazosulfonat	120
13.10 Azo3	121
13.10.1 Natrium-3-methacrylaminophenyldiazosulfonat.....	121
13.11 Azo4	122
13.11.1 Natrium-4-methacryloxyphenyldiazosulfat.....	122
13.12 Experimentelle Bedingungen der Copolymerisation von Amin1 mit AzoT.....	123
13.13 Experimentelle Bedingungen der Copolymerisation von Azo1 mit MMA	124
13.14 Experimentelle Bedingungen der Copolymerisation von Aminen mit Diazosulfonaten (bzw. mit Styrol).....	125
14 Anhang	127
14.1 Auftragungen zur Bestimmung der Copolymerisations-parameter, Kap. 6.2	127
14.2 In der vorliegenden Arbeit verwendete Namen der Verbindungen	134
15 Literaturverzeichnis.....	137

1 Einleitung

Der wissenschaftlich-technische Fortschritt in den letzten Jahren führte zu rasanter Entwicklung vor allem in der Informationstechnologien. Die weite Verbreitung des Internets und mobiler Kommunikation stellt hohe Ansprüche an die Gerätetechnik und ihre Eigenschaften. Neben der Funktionalität der Geräte wird inzwischen auch ein hoher Benutzerkomfort erwartet. Die allgegenwärtigen Laptops, Mobiltelefone, elektronischen Terminplaner und sogenannten PDAs (*personal digital assistant*) sind alle auf Flachbildschirme (*flat panel displays*) angewiesen. Bei diesen Anwendungen besteht ein Trend zu immer leichteren und leistungsfähigeren Geräten.

Führend (zu über 90 %) bei der Herstellung von Flachbildschirmen ist momentan die Flüssigkristallanzeigen-Technologie (LCD – Technologie, *liquid crystal display*). Diese weist spezifische Nachteile auf; geringe Effizienz, eingeschränkter Betrachtungswinkel, Hintergrundbeleuchtung und hoher technischer Aufwand für die Herstellung von Displays mit Bildwiederholungsraten im Videobereich^[1,2,3].

Eine mögliche Alternative zu LCDs sind Leuchtdioden auf der Basis organischer Halbleiter (OLED, *organic light emitting device*). Sie zeichnen sich durch eine hohe Leuchtkraft über den gesamten sichtbaren Spektralbereich, einen uneingeschränkten Blickwinkel und Ansprechzeiten im Videofrequenzbereich aus. Die erste Beobachtung von Elektrolumineszenz in organischen Materialien erfolgte bereits im Jahr 1953, aber aufgrund der extremen Betriebsspannungen (400 – 2500 V Wechselstrom) war hier die kommerzielle Verwendung ausgeschlossen^[5,6]. Der Durchbruch in der OLED – Technologie kam erst 1987 mit der Vorstellung von OLEDs, die bei Spannungen um 10 V betrieben werden konnten^[7,8]. Drei Jahre später (1990) berichteten Friend et al., dass sich die π -konjugierten Polymere wie Poly(p-phenylenvinyl) (PPV) für den Einsatz in organischen Leuchtdioden eignen^[9]. Daraufhin setzte eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet ein. Die besonderen Eigenschaften von Polymeren, wie beispielsweise mechanische Festigkeit bei gleichzeitiger Biessamkeit, einfache Verarbeitungsmöglichkeit und niedrige Herstellungskosten prädestinieren die Polymere für die Herstellung billiger, großflächiger Anzeigen oder sogar flexibler Flachbildschirme^[10]. Heute baut die Firma Pioneer bereits erste OLED als Displays in Autoradios ein^[11]. Siemens hat zusammen mit Covion eine Geldkarte vorgestellt, auf der der Betrag mit einer OLED-Anzeige dargestellt wird^[12,13].

Die Entwicklung organischer LEDs verläuft sehr rasant. Je nach Wellenlänge erreichen die OLEDs mit Lichtleistungen von 20 Lm/W die Effizienz gewöhnlicher Glühlampen. OLEDs übertreffen mit maximalen Helligkeiten von über 10.000 cd/m² die von Kathodenstrahlröhren erreichten Helligkeiten von ca. 100 cd/m² um Größenordnungen ^[14]. Trotz dieser Erfolge ist das Ziel, vollfarbige und großflächige Massenprodukte herzustellen, noch nicht erreicht. Im Bereich blauer und weißer Emitter werden die von der Industrie geforderten 10.000 Betriebsstunden, die bei den konkurrierenden LCD-Displays die Norm sind, noch um den Faktor 10 verfehlt.^[1]

2 Grundlagen

2.1 Arbeitsprinzip von OLEDs

2.1.1 Physikalisches Prinzip einer Einschicht-OLED

In einfachstem Fall besteht eine organische Leuchtdiode aus einem elektrolumineszierenden organischen Material, das sich zwischen zwei Elektroden in einer Sandwich-Geometrie befindet (Abb. 2.1).

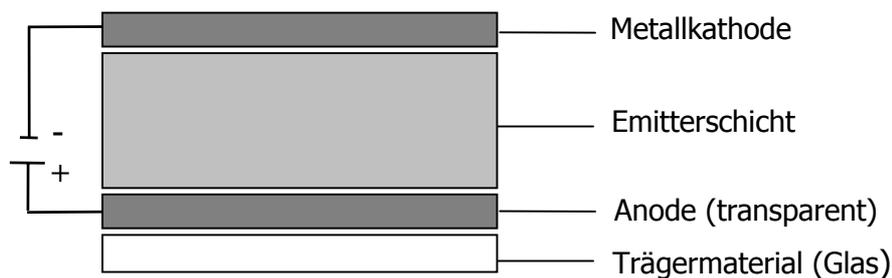


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer einfachen organischen Leuchtdiode.

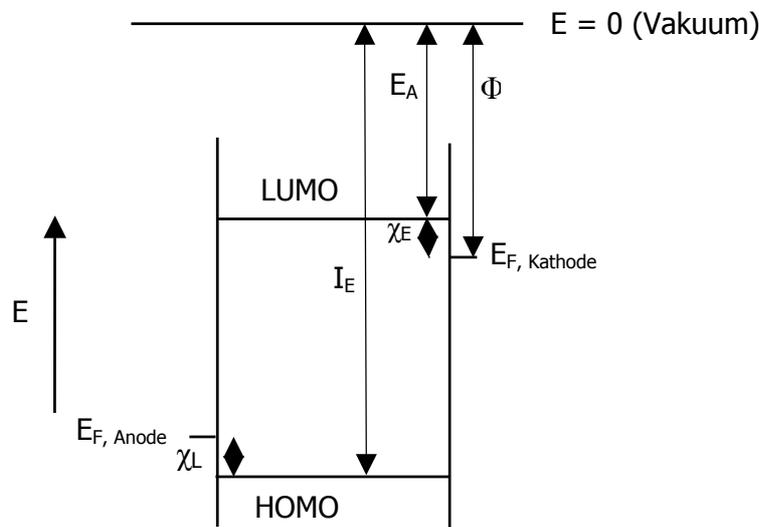
Organische Leuchtdioden nutzen das physikalische Phänomen der Elektrolumineszenz^[15,16]. Für die Erscheinung der Elektrolumineszenz spielen vier physikalisch-chemische Vorgänge eine wesentliche Rolle:

- Injektion der Ladungsträger von der jeweiligen Elektrode in das aktive Material
- Ladungsträgertransport innerhalb der organischen Schicht
- Rekombination von Elektronen und sogenannten Löchern unter Excitonbildung
- Zerfall des angeregten Zustandes in den Grundzustand unter Lichtemission

2.1.2 Ladungsträgerinjektion

Bei angelegter äußerer Spannung wandern die Elektronen aus dem Kathodenmaterial in die organische Schicht und auf der Anodenseite werden Elektronen aus der organischen Schicht in die Anode übertragen. Dabei muss eine Energiebarriere χ überwunden werden. Die Elektronen, deren Energie etwa der Fermi-Energie der Kathode ($E_{F,Kathode}$) entspricht, wandern in das energetisch niedrigste freie Molekülorbital LUMO des aktiven Materials. Analog werden die Elektronen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital der organischen Verbindung (ihre Energie entspricht etwa der Fermi-Energie der Anode ($E_{F,Anode}$)) in die

Anode transferiert. Umgekehrt formuliert: Ladungslöcher werden aus der Anode in das HOMO des organischen Materials übertragen.



E_A : Elektronenaffinität	Φ : Austrittsarbeit
E_F : Fermi-Energie	χ_L : Injektionsbarriere für Löcher
I_E : Ionisierungsenergie	χ_E : Injektionsbarriere für Elektronen

Abb. 2.2: Energetische Verhältnisse entlang des Querschnitts einer einfachen OLED ohne angelegte äußere Spannung. Die Energieordinate bezieht sich auf die Energie der Elektronen, für Ladungslöcher zeigt sie in die entgegengesetzte Richtung.

Abhängig von der Materialauswahl von Elektrode und Emitter ist es möglich, dass die Energiebarriere χ an einer der Elektroden gegen Null geht oder sogar negativ wird. Solche Erscheinungen werden als Ohm'sche Kontakte bezeichnet^[17]. In den meisten OLEDs ist die Injektionsbarriere für die Elektronen χ_E deutlich größer als die Energiebarriere für die Löcher χ_L . Das hat zur Folge, dass die Löcher wesentlich schneller in das organische Material injiziert werden als Elektronen. Aus dem Grund ist die Dichte der Ladungslöcher, die als Majoritätsladungsträger bezeichnet werden, groß gegenüber der Dichte der Elektronen, die man entsprechend als Minoritätsladungsträger bezeichnet.

2.1.3 Ladungsträgertransport

Bei angelegter äußerer Spannung und nach der Injektion der Ladungsträger in die organische Schicht wandern sowohl Elektronen als auch Löcher auf die jeweilige Gegenelektrode zu. Die Löcher wandern formal von der Anode zur Kathode, die Elektronen in Richtung der Anode.

Der Ladungstransport kann als eine Reihe von Redoxreaktionen beschrieben werden. Dabei betrachtet man Löcher als positiv geladene Spezies (Radikalkationen $M^{\bullet+}$) und negative Ladungsträger als negativ geladene Spezies (Radikalanionen $M^{\bullet-}$). Dieser Mechanismus des Ladungstransports wird als Hüpfprozess (*hopping*) bezeichnet.

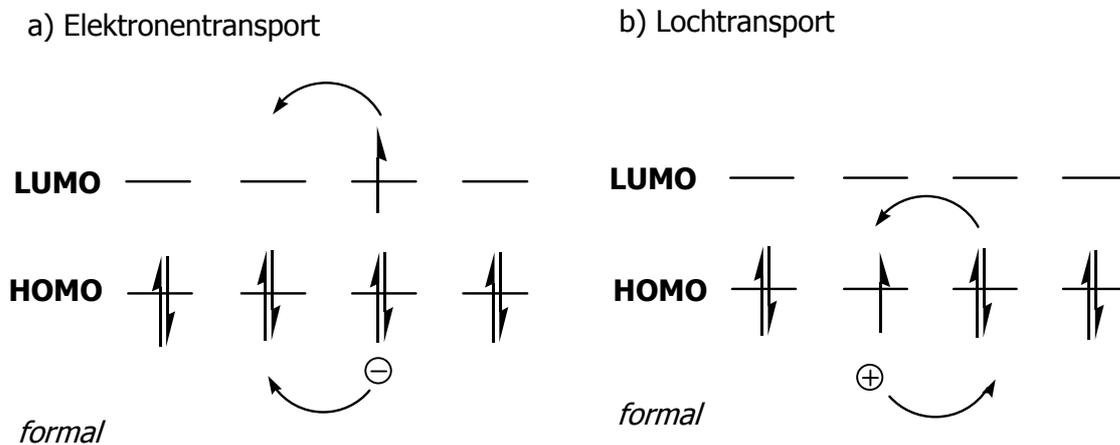


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Ladungstransports durch einen Hüpfprozess: a) Elektronentransport b) Lochtransport.

Das *hopping*-Modell wurde ursprünglich für molekular dotierte amorphe Polymere entwickelt. Ähnlichen Gesetzmäßigkeiten gehorchen auch amorphe Polymere mit konjugiertem π -System. Im Gegensatz zur Ionenleitung findet hier kein Massentransport statt. Für theoretische Überlegungen werden oftmals raumladungsbegrenzte (*space charge limited*) Bedingungen herangezogen. Diese sind gegeben, wenn es sich bei Anode und Kathode um Ohm'sche Kontakte handelt, so dass sie als unbegrenzte Ladungsträgerreservoir dienen. Der Stromfluss wird von der Ladungsträgermobilität im organischen Material begrenzt. Solche Bedingungen liegen aber in der Praxis kaum vor. Die Mobilität von Löchern liegt in vielen organischen Materialien etwa zwei Größenordnungen über der Elektronenbeweglichkeit^[17].

2.1.4 Excitonenbildung und Emission

Die Bildung von Excitonen erfolgt durch eine Rekombination von Löchern mit Elektronen. Dementsprechend können hohe Excitonenbildungsgeschwindigkeiten durch hohe Ladungsträgerdichten erzielt werden. Durch die Rekombination eines Radikalkations mit einem Radikalanion entsteht ein formal ungeladenes biradikalisches Exciton,



das aufgrund der Coulombanziehung eine niedrigere Gesamtenergie als die getrennten Radikale besitzt^[18]. Das durch die Rekombination gebildete Exciton kann dann unter Lichtemission zerfallen.



Bei der Rekombination von Löchern und Elektronen können Singulett- und Triplett-Zustände gebildet werden. Eine Emission von Licht ist theoretisch nur aus einem Singulettzustand möglich, da die Emission aus Triplettzuständen spinumkehrverboten ist^[19,20]. Ein Triplettzustand wird mit dreimal größerer Wahrscheinlichkeit als ein Singulettzustand gebildet, d.h. die Bildungswahrscheinlichkeit für einen Singulettzustand beträgt nur 25 %.

Neben dem erwünschten Zerfall unter Lichtemission stehen dem Exciton weitere Reaktionswege offen. Die Rekombination kann durch eine feldinduzierte Dissoziation wieder rückgängig gemacht werden. Auch aus dem Grund werden beim Betrieb von LEDs niedrige Spannungen angestrebt^[21,22,23]. Ferner kann ein Energietransfer in Fallenzustände erfolgen^[24], dieser Transfer ist durch Tunneln möglich oder durch sogenannten Förster-Transfer, bei dem keine Überlappung von Anfangs- und Endwellenfunktion notwendig ist^[25]. Die Excitonenlöschung durch nichtstrahlende Fallenzustände kann stark vermindert werden, wenn die Matrix mit Chromophoren dotiert wird, die selbst als „strahlende Excitonenfallen“ fungieren. So können deutlich höhere Elektrolumineszenzquantenausbeuten erzielt werden^[26,27]. Eine Löschung des Excitons ohne Lichtemission kann schließlich auch an den Metallkontakten auftreten^[28-32], oder das Exciton kann durch *internal conversion* und nachfolgende Schwingungrelaxation strahlunglos zerfallen^[20]. Die Löschung von Excitonen durch Metalle oder strukturelle Defekte wird häufig als *quenching* bezeichnet^[33].

2.1.5 Mehrschicht-OLEDs

Die Rekombination von einem Loch und einem Elektron ist eine bimolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit von den Konzentrationen der beteiligten Ladungsträger abhängig ist. Bei geringen Konzentrationen können die Ladungsträger das Material zur Gegenelektrode durchwandern, ohne einem Rekombinationspartner zu begegnen, und werden dort entladen. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit kann mit der Erzeugung mindestens einer Energiebarriere innerhalb der Leuchtdiode erhöht werden. Diese Barriere verhindert für wenigstens eine Ladungsträgerart das Durchwandern der Diode und bewirkt, dass sich diese Ladungsträgerart vor der Energiebarriere ansammelt^[19,34,35]. Eine innere Energiebarriere kann

durch einen zweischichtigen OLED-Aufbau aus einer lochtransportierenden Schicht (*hole transport layer*, HTL) und einer elektronentransportierenden Schicht (*electron transporting layer*, ETL) erzeugt werden.

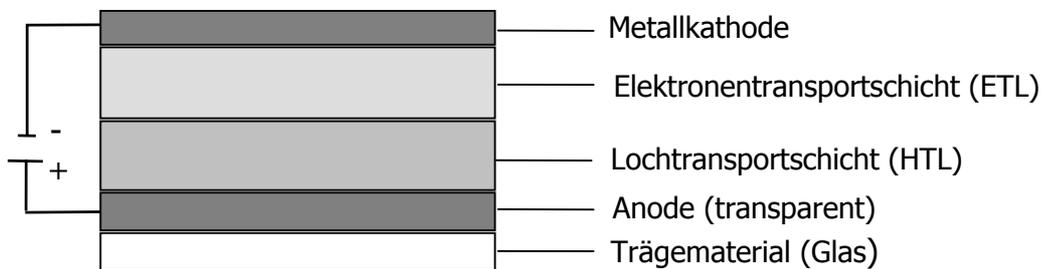


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau einer Zweischicht – OLED.

An der Grenzschicht zwischen den beiden Schichten befinden sich zwei innere Energiebarrieren: eine Energiebarriere χ_L' für die Löcher und eine Energiebarriere χ_E' für die Elektronen. Die Höhe der Energiebarriere ergibt sich für die Elektronen aus der Differenz der LUMO-Energien, für die Löcher aus der Differenz der HOMO-Energien an der Grenzschicht. Dadurch sammeln sich insbesondere die Majoritätsladungsträger, also die Ladungslöcher, an der inneren Grenzfläche entsprechend Abb. 2.5 an. Die Lochdichte an der inneren Grenzfläche wird erhöht, und damit auch die Wahrscheinlichkeit für eine bimolekulare Rekombination mit Elektronen. Gegenüber Einschicht-OLEDs, bei denen die Rekombination nahe der Metallkathode stattfindet^[34,35,36], wird hier der Ort der Excitonbildung und Lichtemission ins Innere der Diode verlagert. Dadurch wird auch das Problem des *quenching* durch die Metallkathode^[28-32] stark vermindert.

Die Ansammlung positiver Ladungsträger im Inneren der Diode bewirkt eine Umverteilung des elektrischen Feldes. Das elektrische Feld von der Anode wird abgeschwächt, während sich vor der Kathode ein größeres Feld aufbaut. Das stärkere elektrische Feld erleichtert die Elektroneninjektion und erniedrigt daher die *turn-on*-Spannung. Im abgeschwächten Feld vor der Anode sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit der Löcher im Lochtransportmaterial, so dass es zu geringeren Energieverlusten kommt^[34,35,36].

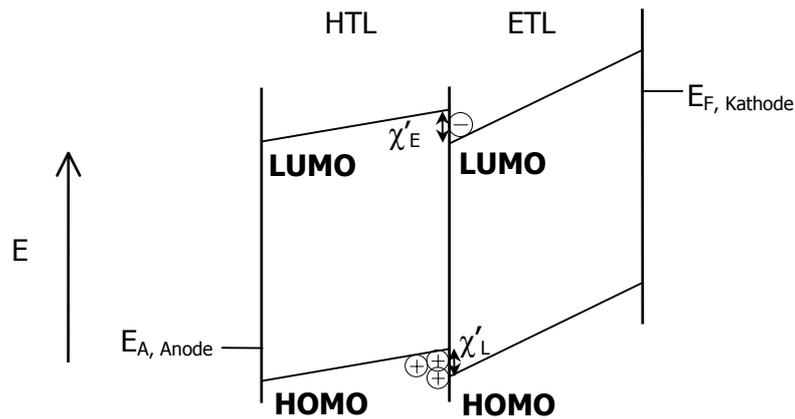


Abb. 2.5: Energetische Verhältnisse entlang einer Zweischicht-OLED mit den inneren Energiebarrieren χ'_L für die Löcher und χ'_E für Elektronen bei angelegter Spannung.

Während in den Zweischicht-Dioden eine der beiden Ladungstransportschichten normalerweise auch für die Emission verantwortlich ist, kann in einem dreischichtigen Aufbau eine spezielle Emitterschicht eingebaut werden^[26,37,38]. Eine andere Möglichkeit, die ebenfalls zur Verwendung von mehr als zwei Schichten führt, ist die energetische Kaskadierung von Ladungstransportschichten^[39-42]. Mit solchen Multischicht-Dioden konnten bei Verwendung des selben Emittersmaterials die Emissionsquantenausbeuten um einen Faktor von bis zu 1000 erhöht werden.

2.2 In OLEDs eingesetzte Materialien

2.2.1 Elektrodenmaterialien

Die Elektroden sind für die Injektion der Ladungsträger in das organische Material verantwortlich; dabei muss die Energiebarriere χ überwunden werden. Wichtig ist eine Abstimmung der Austrittsarbeit der Elektroden auf das angrenzende organische Material. In einer organischen LED ist die Höhe der Injektionsbarriere für die Majoritätsladungsträger (im allgemeinen Defektelektronen bzw. Löcher) für die Betriebsspannung ausschlaggebend, während die Injektionsbarriere für die Minoritätsladungsträger die Effizienz der Diode bestimmt. In Dioden mit hoher Effizienz bei niedriger Betriebsspannung sollten beide Barrieren möglichst klein, im Idealfall Null, sein^[15].

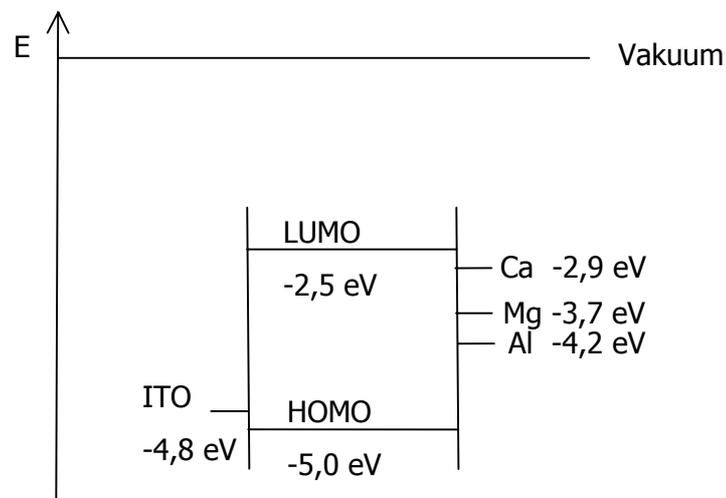


Abb. 2.6: Energieniveauschema mit den Orbitalenergien von Poly(p-phenylvinylene) (PPV) und den Austrittsarbeiten einiger gängiger Elektrodenmaterialien ^[15].

Als Kathodenmaterial eignen sich Materialien mit niedriger Austrittsarbeit. Aus diesem Grund werden häufig unedle Metalle wie Aluminium, Calcium oder Magnesium-Silber-Legierungen verwendet ^[15,43,44]. Bei der Herstellung einer OLED wird das Metall aus dem Vakuum auf die letzte Schicht aufgedampft.

Die Lochinjektion aus der Kathode erfordert ein Anodenmaterial mit hoher Austrittsarbeit. Hier hat sich im wesentlichen Indium-Zinn-Oxid (ITO) durchgesetzt, obwohl auch andere Materialien untersucht wurden ^[45-47]. ITO ist über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes transparent, so dass das emittierte Licht die Diode über die Anode verlassen kann. Neben der gängigen Auftragung auf Glas ist auch der Einsatz von Polyester als Substrat möglich, dadurch können flexible Leuchtdioden hergestellt werden. In solchem Fall wurde neben ITO Polyanilin (PANI) als Anodematerial verwendet ^[48,49].

Neben dem Elektrodenmaterial ist auch die Natur der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem lichtemittierenden organischen Material für Diodenhelligkeit, -effizienz, und -lebensdauer mitentscheidend. Diese Grenzfläche wurde und wird deshalb intensiv untersucht ^[1,30,31,50-63]. Die unerwünschten Reaktionen des Kathodenmaterials mit dem organischen Material werden durch seine partielle Oxidation mit hohem Sauerstoff-Partialdruck während des Aufdampfens vermindert. Der gleiche Effekt kann auch durch Auftragen von Al_2O_3 -, LiF- oder MgO- Schichten (zum Passivieren) erzielt werden.

Die Eigenschaften des als Anode eingesetzten ITO können sehr unterschiedlich sein. So variieren sowohl die Rauigkeit als auch die Austrittsarbeit stark und sind auch von der Vorbehandlung des ITO abhängig^[1,2,64]. Analog zur Kathode versucht man deshalb auch hier, die Eigenschaften der Anode durch eine Modifizierung der ITO-Oberfläche zu verbessern und reproduzierbarer zu gestalten. Als Beschichtung haben sich insbesondere p-dotierte, leitende Polymere bewährt, so z.B. Polyanilin (PANI)^[54-56,64] oder Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT, Baytron P[®]), das mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) dotiert ist^[1,2,54-56].

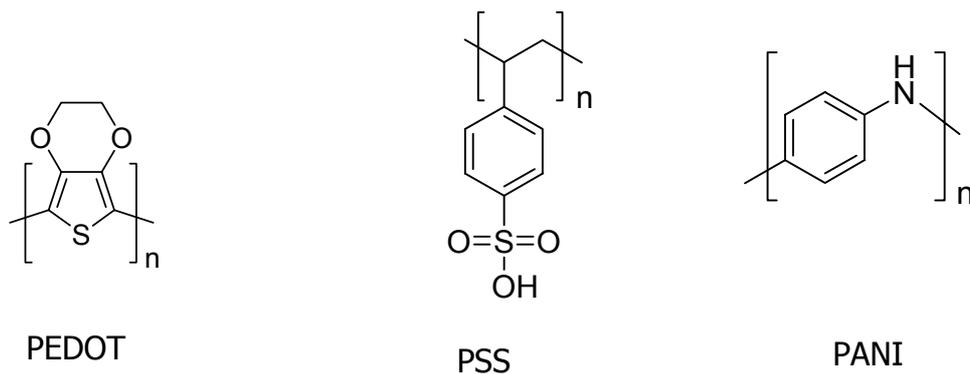


Abb. 2.7: Zur Modifizierung der ITO-Oberfläche verwendetes Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophen) (PEDOT) dotiert mit Polystyrolsulfonsäure (PSS) und Polyanilin (PANI).

Die Beschichtung gleicht die Unebenheiten der ITO-Oberfläche aus und glättet sie auf diese Art und Weise. Dadurch wird auch die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen in der OLED herabgesetzt. Wie auch die Salzsichten auf der Kathodenseite, wirkt das aufgebraute Polymer als zusätzliche Lochtransportschicht und erleichtert die Lochinjektion^[1,2,54].

Weiterhin werden durch die Beschichtung Oberflächenreaktionen, und die Diffusion von Ionen aus dem ITO in die organische Schicht unterdrückt^[57-59]. Die Lebensdauer der Dioden steigt dadurch stark an. Die Austrittsarbeit von PEDOT ist vom Beladungsgrad abhängig und kann somit eingestellt werden^[60].

2.2.2 Herstellungsverfahren für OLEDs

Wie schon beschrieben, kann die Effizienz von organischen LEDs durch den Einsatz mehrerer Schichten gegenüber nur einer Schicht stark verbessert werden. Solche Mehrschichtsysteme können grundsätzlich über zwei verschiedene Wege hergestellt werden. Einerseits werden die Schichten nacheinander im Vakuum aus der Gasphase aufgebracht, andererseits stehen Auftragsverfahren aus der Lösung wie Aufspleudern (*spin-coating*) zu Verfügung.

Für Aufdampftechniken eignen sich naturgemäß nur niedermolekulare Substanzen, die darüber hinaus eine ausreichende Flüchtigkeit und thermische Stabilität besitzen müssen. Der Vorteil der Aufdampftechnik liegt in der hohen Qualität der hergestellten Strukturen.

Die Auftragung der organischen Schichten aus Lösung durch *spin-coating* wird für Substanzen mit guten Filmbildungseigenschaften benutzt. Im Gegensatz zur Aufdampftechnik ist es bei Verfahren aus Lösung allerdings sehr schwierig, definierte Grenzschichten zwischen den Materialien zu erhalten. Auch bei Verwendung sogenannter orthogonaler Lösemittel, bei dem das bereits aufgetragene Material im Lösemittel der folgenden Schicht unlöslich ist, wird die Oberfläche vom Lösemittel angegriffen, so dass es zu einer Vermischung der Schichten kommt. Zur Vermeidung dieses Problems bei gleichzeitiger Beibehaltung der Vorteile der Verfahren aus Lösung wurden in neuerer Zeit solche Techniken erforscht, bei denen eine vernetzbare Substanz aufgeschleudert und anschließend auf dem Substrat vernetzt wird.

2.2.3 Niedermolekulare organische Ladungstransportmaterialien

Für den Aufbau von mehrschichtigen Dioden werden sowohl für Elektronen als auch für Ladungslöcher spezielle Ladungstransportmaterialien benötigt. Diese Lochtransportmaterialien müssen reversibel Radikalkationen ausbilden können und somit als Elektronendonoren fungieren. Demnach sollten sie ein niedriges Ionisationspotenzial bei niedriger Elektronaffinität besitzen^[34,65-67]. Die niedrige Elektronenaffinität ist wichtig, damit die Lochtransportschicht möglichst keine Elektronen zur Anode wandern lässt. Andererseits sollten Elektronentransportverbindungen eine hohe Elektronenaffinität und als löcherblockierendes Material eine hohe Ionisationsenergie besitzen.

Die heute gebräuchlichsten niedermolekularen Lochtransportverbindungen gehören zur Klasse der Triarylamine. Die unsubstituierten Triarylamine werden anodisch irreversibel zum Dimerisierungsprodukt *N,N,N',N'*-Tetraphenylbenzidin oxidiert^[68,69], das ein hohes und daher ungünstiges Ionisationspotenzial aufweist. Deshalb finden gewöhnlich nur *N,N,N',N'*-Tetraphenylbenzidin und vor allem seine Derivate als Lochtransportmaterialien Verwendung.

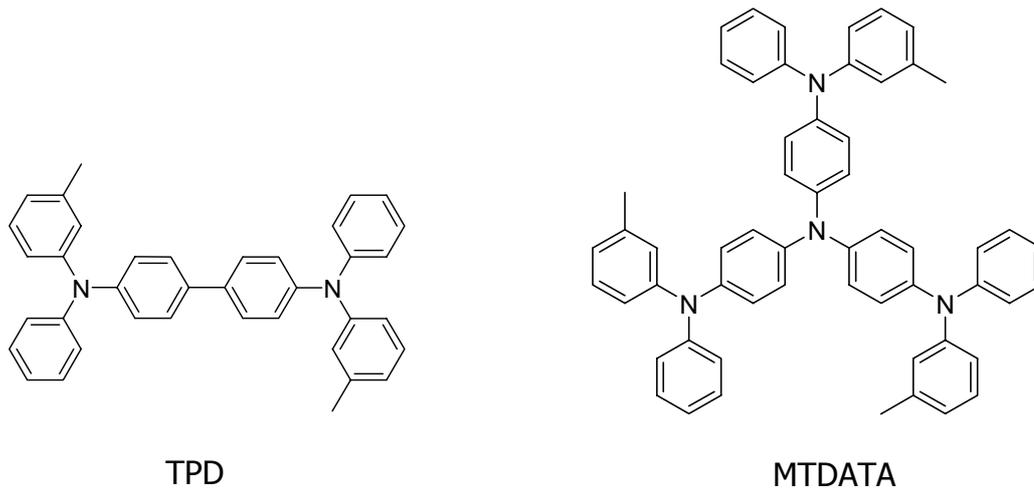


Abb. 2.8: Bekante Lochtransportverbindungen auf der Basis von Triarylaminen: *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (TPD) und 3,3',3''-Tris[*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino]triphenylamin (MTDATA).

Der Nachteil der Triphenylamine liegt in ihren niedrigen Glasübergangstemperaturen, die sie zur morphologischen Schwachstelle im thermischen Verhalten einer Mehrschicht-Diode machen, da aufgrund thermischer, nicht lichtemittierender Relaxationsprozesse in OLEDs Temperatur-Spitzen von über 100 °C auftreten können^[34,70]. Morphologische Veränderungen in den organischen Materialien infolge von Aufheizung durch hohe Stromdichten während des Betriebs führen dabei zur Zerstörung der OLEDs. Dieses Problem kann durch Substitution des Tetraarylbenzidins mit verschiedenen funktionellen Gruppen vermindert werden. Dabei wird parallel das Ionisationspotenzial variiert und die Lebensdauer der Dioden steigt dadurch stark an.

In mehrschichtigen OLEDs wird als Elektronentransportmaterial am häufigsten der Aluminiumkomplex Tris(8-oxychinolinato)aluminium (Alq_3) eingesetzt. Dieser Komplex ist auch ein effizienter Emitter für grün leuchtende OLEDs^[66,71,72]. Stark elektronendefizitäre Heterozyklen wie 1,3,4-Triazole, Chinoxaline oder Oxadiazole, zu denen das häufig verwendete 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) zählt^[73,73], wurden ebenfalls zum Elektronentransport eingesetzt, erwiesen sich aber unter den Betriebsbedingungen als eher instabil.

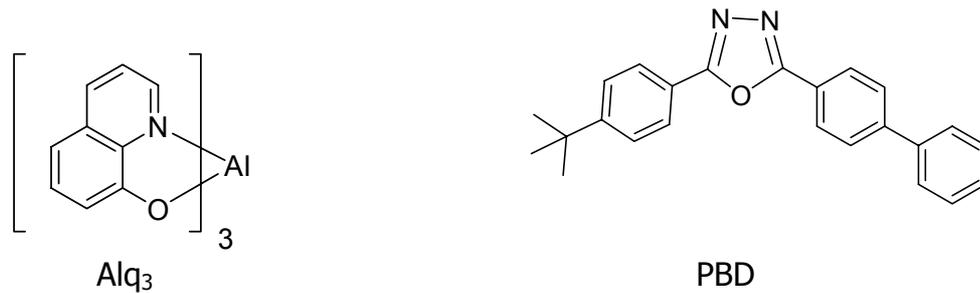


Abb. 2.9: Als Elektronentransportmaterialien häufig eingesetzte niedermolekulare Verbindungen: Tris(8-oxychinolinato)aluminium (Alq₃) und 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD).

2.2.4 Leuchtdioden aus Polymeren (PLEDs)

Verglichen mit niedermolekularen Verbindungen zeichnen sich Polymere allgemein durch geringe Kristallisationstendenz und höhere Glasübergangstemperaturen aus. Das halbleitende Verhalten von konjugierten Polymeren hängt mit den π -Molekülorbitalen, die entlang der Polymerkette delokalisiert sind, zusammen.

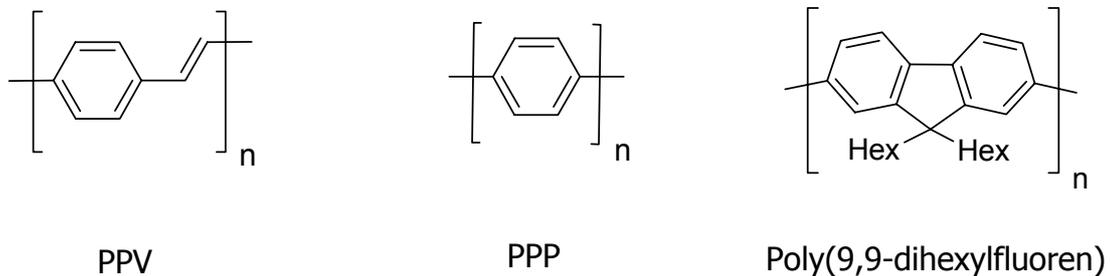


Abb. 2.10: Strukturformeln von Poly(p-phenylvinyl) (PPV), Poly(p-phenylene) (PPP) und Poly(9,9-dihexylfluoren).

Den größten Anteil der polymeren Materialien stellen derzeit Derivate des Poly(p-phenylvinyl) (PPV)^[9,75], einem sowohl leitenden als auch elektrolumineszierenden Polymer. Durch geeignete Substitution an der 2- und 4-Position des Aromaten sowie am Olefin können Löslichkeit und Emissionswellenlänge beeinflusst werden.

Ein weiteres wichtiges konjugiertes Polymer ist Poly(p-phenylene) (PPP)^[56,76-78], das blaue Elektrolumineszenz zeigt. Analog zu PPV wurden auch in PPP Substituenten eingeführt, um lösliche und somit aus der Lösung verarbeitbare PPP-Derivate zu erhalten. Poly(9,9-dialkylfluoren)e sind synthetisch leicht zugänglich und lassen sich aufgrund ihrer guten

Löslichkeit gut verarbeiten^[79,80]. Neben diesen Polymeren gibt es noch eine Vielzahl weiterer Emitter- und Ladungstransportpolymere auf der Basis von Polythiophen^[81,82].

2.2.5 Vernetzbare Ladungstransportmaterialien in OLEDs

Apparativ einfach, kostengünstig und für ein großes Spektrum von Verbindungen geeignet sind Herstellungsverfahren aus Lösung (*spin-coating*). Mit dieser Technik können auch großflächige Substrate schnell beschichtet werden. Der Einsatz von vernetzbaren Substanzen löst die Probleme der Vermischung einzelner Ladungstransportmaterialien durch drastische Verringerung der Löslichkeit der jeweiligen Schicht nach dem Auftragen. Dies kann beispielsweise über eine Präpolymerroute erreicht werden. Dabei werden lösliche Vorstufen des Polymers eingesetzt, die anschließend in der Schicht in unlösliche lineare Polymere überführt werden. Die andere Möglichkeit, eine unlösliche Schicht zu erzeugen, ist der Einsatz von Polymeren mit Ladungstransportgruppen und vernetzbaren Gruppen in der Haupt- oder Seitenkette des Polymers. Dabei können verschiedene Strukturen diskutiert werden (Abb. 2.11).

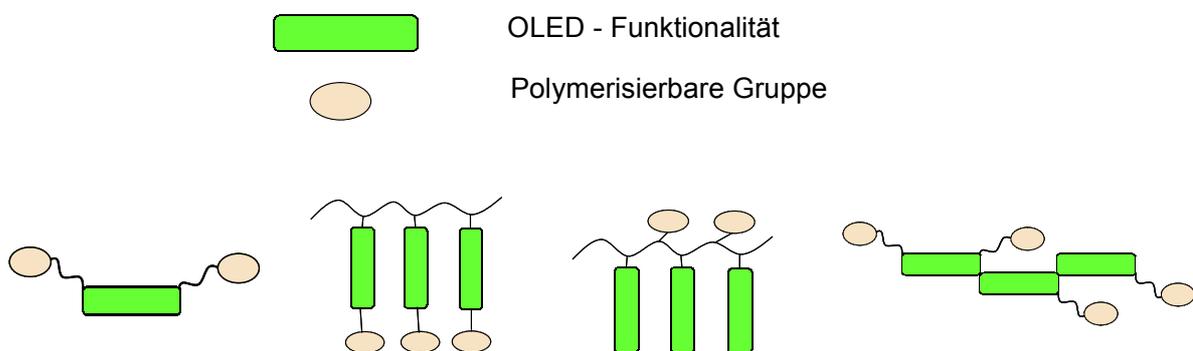


Abb. 2.11: Einige der möglichen vernetzbaren Strukturen für die Herstellungsverfahren aus Lösung.

Nach Auftragen und Verdampfen des Lösemittels können vernetzbare Gruppen in Substanz polymerisiert werden. Durch die Einführung von genügend vernetzbaren Gruppen in einer Polymerkette entsteht bei dieser Polymerisation ein unlösliches Netzwerk, welches aufgrund seiner Unlöslichkeit als Grundlage für die weitere Schichtauftragung dienen kann. Die Vernetzung kann hierbei durch die Photozyklisierung reaktiver Gruppen oder eine photochemisch oder thermisch initiierte Polymerisation erfolgen. Bei Herstellung eines OLED-Displays, das mehrere Ladungstransportmaterialien miteinander kombiniert, ist sehr

wichtig, dass nach der Vernetzung nur Schichten mit gleichmäßigen Flächen entstehen. Dafür eignen sich vor allem solche Vernetzungsmethoden, bei denen photoempfindliche vernetzbare Gruppen benutzt werden. Hierbei polymerisieren bei der Bestrahlung nur die betreffenden Gruppen, während die unbestrahlten Verbindungen mit Lösemittel abgewaschen werden können. Die entstehenden Schichten zeigen sehr gute Morphologiestabilitäten, was die thermische Belastbarkeit der OLED-Diode erhöht.

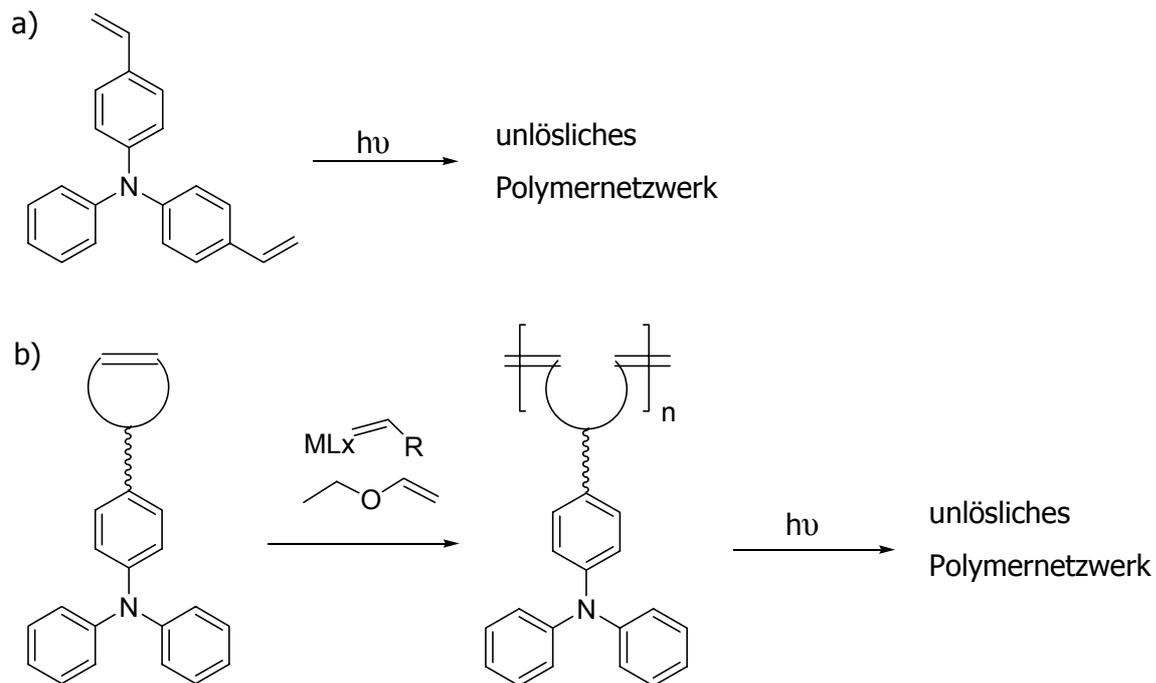


Abb. 2.12: Bekannte Vernetzungsmethoden der Lochtransporter; a) nach Behl et. al.^[83]; b) nach Bellman et. al.^[84].

Neben literaturbekannten Beispielen wie der photoinduzierten [2+2]-Cycloaddition von Zimtsäureestern oder Furylacrylatgruppen^[85], der kationischen Polymerisation von Oxetangruppen^[85], oder radikalischen Polymerisation von Vinylgruppen^[83] kann eine effektive Vernetzung des Ladungstransportmaterials auch durch radikalischen Zerfall einer Diazosulfonat-Gruppe erzielt werden.

2.3 Palladiumkatalysierte C-N Kupplungsreaktion zur Synthese von Triarylaminen

Die in OLEDs verwendeten Triarylamine wurden lange Zeit durch modifizierte Varianten der Ullmann-Kupplung von Halogenaromaten dargestellt. In dieser Reaktion werden Diarylamine unter Katalyse durch Kupfermetall oder -bronze mit Iodaromaten umgesetzt. Bei

Reaktionszeiten von 12-96 h und Temperaturen von bis zu 200 °C wurden in hochsiedenden Lösemitteln (*o*-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol) Ausbeuten zwischen 40-80 % erzielt^[86,87]. Mehrere Nachteile dieser Reaktion, wie schwer zugängliche Iodaromaten, schwer abtrennbare Lösemittel oder die drastischen Reaktionsbedingungen führten zur Suche nach alternativen Synthesemöglichkeiten.

Im Jahre 1995 wurde unabhängig voneinander von den Gruppen um Hartwig und Buchwald über eine palladiumkatalysierte Aminierung von Bromaromaten unter Verwendung freier Amine berichtet^[88,89]. (Nach ihren Entdeckern wird die palladiumkatalysierte Aminierung heute bereits als „Hartwig-Buchwald Aminierung“ bezeichnet.) Unter Verwendung von Natrium-*tert*-Butylat oder Lithium-bis(trimethylsilyl)amid als stöchiometrisch eingesetzter Base und dem sterisch anspruchsvollen Tri(*o*-tolyl)phosphan als Ligand für das Palladiumzentrum konnten die gewünschten Aminierungsprodukte bei Temperaturen bis zu 100 °C in Ausbeuten von mehr als 80 % erhalten werden (Abb. 2.13). Die einzigen beobachteten Nebenprodukte waren Dehalogenierungsprodukte^[88,89].

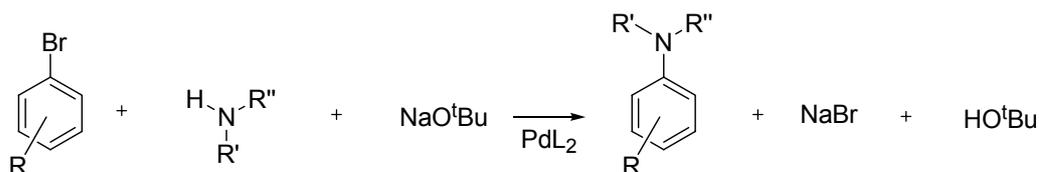


Abb. 2.13: Die palladiumkatalysierte Aminierung von Bromaromaten, $L=P(o\text{-Tol})_3$.

Ein weiterer Katalysator, der für die palladiumkatalysierte C-N-Kupplung entdeckt wurde, ist der sogenannte Palladacyclus, *trans*-Di(μ -acetato)-bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]-dipalladium(II) von Herrmann et al.^[90-93].

Die bisher angesprochenen Katalysatorsysteme der „ersten Generation“ basierten auf einzähnigen Phosphanen, haben jedoch den Nachteil, dass mit ihnen nur sekundäre Amine in befriedigenden Ausbeuten umgesetzt werden konnten. Verbesserte Katalysatorsysteme wurden wiederum unabhängig voneinander – von den Gruppen um Hartwig und Buchwald entwickelt. Diese Katalysatorsysteme der „zweiten Generation“ verwendeten chelatisierende Bisphosphan-Liganden. Buchwald verwendete dabei 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), während Hartwig 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (DPPF) einsetzte.

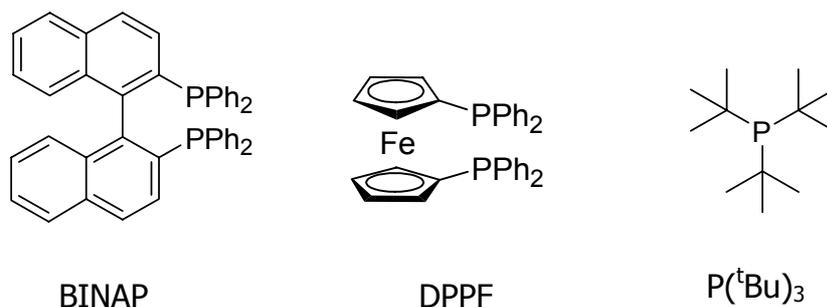


Abb. 2.14: Die in den Katalysatorsystemen eingesetzten chelatisierenden Bisphosphan-Liganden: 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen (DPPF) und Tri(*tert*-butyl)phosphan (P(^tBu)₃).

Mit diesen Katalysatorsystemen konnten neben sekundären Aminen auch primäre Amine und Aniline umgesetzt werden^[94-96]. Von Hartwig wurde ein Katalysezyklus für die palladiumkatalysierte C-N-Verknüpfung vorgeschlagen. Die katalytisch aktive Spezies ist eine von einem chelatisierenden Bisphosphan-Liganden komplexierte Pd(0)-Spezies. Palladium wird entweder in der Oxidationsstufe 0 in Form von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) eingesetzt, oder Pd(0) entsteht bei Einsatz einer Pd(II)-Verbindung durch Reduktion. Der erste Schritt des Katalysezyklus ist die oxidative Addition des Arylbromids an die katalytisch aktive Spezies. Durch den Angriff der Base Natrium-*tert*-butylat entsteht unter Bildung von Natriumbromid eine Palladium-Alkoxid-Spezies, die im nächsten Schritt mit dem Amin reagiert. Neben *tert*-Butanol entsteht dabei ein Arylaminopalladiumkomplex, aus dem durch reduktive Eliminierung das Arylamin gebildet wird, gleichzeitig wird die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies zurückgebildet. Alle Schritte des Katalysezyklus können ohne vorherige Dissoziation eines Liganden stattfinden. Das chelatisierende Bisphosphan verhindert insbesondere die β -Hydrid-Eliminierung aus dem Arylamidopalladiumkomplex^[97-99].

Ein ähnlicher, von Buchwald et al. vorgeschlagener Katalysezyklus^[96], unterscheidet sich von dem hier beschriebenen Katalysezyklus durch die Reihenfolge der Angriffe von Base und Amin.

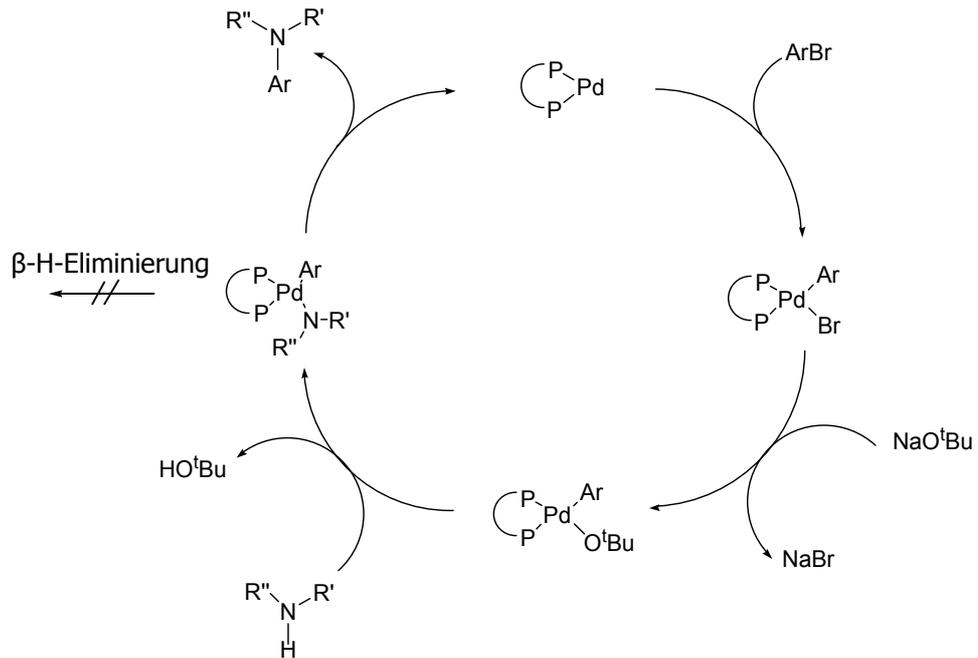


Abb. 2.15: Von Hartwig vorgeschlagener Katalysezyklus der palladiumkatalysierten C-N-Verknüpfung mit chelatisierenden Bisphosphan-Liganden^[97-99].

3 Diazosulfonate

3.1 Eigenschaften von Diazosulfonaten

Das erste Diazoniumsalz wurde 1858 von Griess beschrieben. In einem Diazosulfonat ist eine Sulfonatgruppe über eine Stickstoffdoppelbindung an ein aromatisches System gebunden^[100].

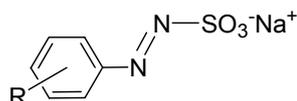


Abb. 3.1: Allgemeine Struktur der Aryldiazosulfonate.

Die wasserlöslichen Verbindungen entstehen durch elektrophile Kupplung eines aromatischen Diazoniumsalzes mit Natriumsulfit in wässrigem Milieu. Sie sind in ihrer *trans*-Form sehr temperaturstabil (bis zu 200 °C), zeigen eine hohe UV-Absorption und lösen sich ausgezeichnet in Wasser und anderen stark polaren Lösemitteln^[100,101]. Die genaue Struktur der Diazosulfonate war lange Zeit umstritten. Die Untersuchungen von Freeman und Le Févre zeigten, dass sich die energiegünstigere *trans*-Form in wässriger Lösung photoinduziert in die instabile ungünstigere *cis*-Form umlagert^[102]. Unter Lichtausschluss lagert sich das instabile *cis*-Isomer wieder in das stabile *trans*-Isomer um. Spätere Untersuchungen von De Jonge ergaben, dass die stabile *trans*-Form in wässrigen Lösungen nur in Natrium- und Aryldiazosulfonationen dissoziiert^[103]. In Lösungen der *cis*-Form wurden in einem geringen Anteil auch Diazonium- und Sulfitionen gefunden. Diese können ein Zerfallprodukt sein, oder stehen mit der *cis*-Verbindung im Gleichgewicht.

Beim photolytischen Zerfall der Diazosulfonate treten abhängig von der Lösemittelpolarität zwei Zerfallswege auf. In stark polaren Lösemitteln (Wasser) überwiegt der heterolytische Bindungsbruch, wobei Diazonium- und Sulfitionen entstehen. Das Aryldiazoniumion kann weiter unter Verlust von molekularem Stickstoff thermisch oder photolytisch zerfallen. Dabei werden in Gegenwart von Hydroxyionen entsprechende Phenole gebildet. In wenig polaren Lösemitteln wird der radikalische Zerfallsmechanismus bevorzugt, weshalb hauptsächlich die Benzolderivate als Endprodukte der Photolyse gebildet werden^[105,106] (Abb. 3.2).

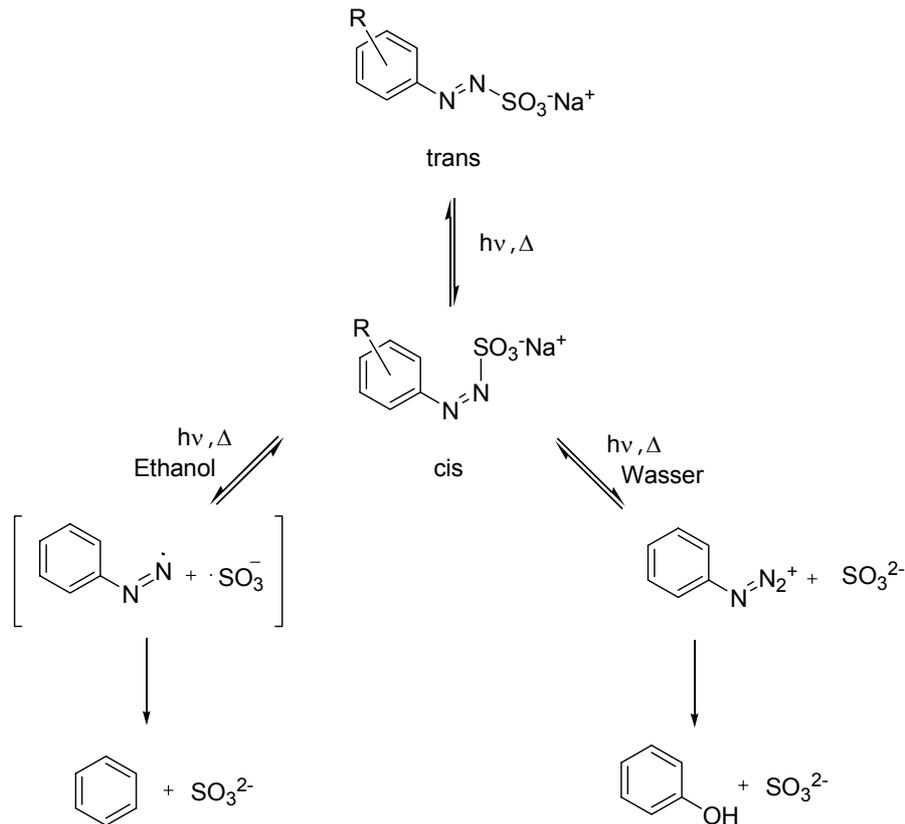


Abb. 3.2: Zerfallschema für die photolytische Zersetzung von einem Diazosulfonat in Ethanol und in Wasser^[104,105].

3.2 Diazosulfonathaltige Polymere

Diazosulfonathaltige Polymere sind bei hohem Diazosulfonat-Anteil sehr gut wasserlöslich. Bei der Bestrahlung eines solchen Polymers in Gegenwart von Wasser zerfallen die Diazosulfonatgruppen über einen ionischen Mechanismus, wodurch (unter Phenolbildung) eine Löslichkeitsänderung dieses Polymers bewirkt wird.

Andererseits wenn das Polymer als Film bestrahlt wird, tritt ein radikalischer Zerfallsmechanismus der Diazosulfonatgruppen ein, wobei Phenyl- und Sulfoniumion-Radikale entstehen. Zwei Phenylradikale verschiedener Ketten können miteinander kombinieren. Wenn solche Kombinationen mehrfach passieren, wird ein unlösliches Polymernetzwerk gebildet^[105-107].

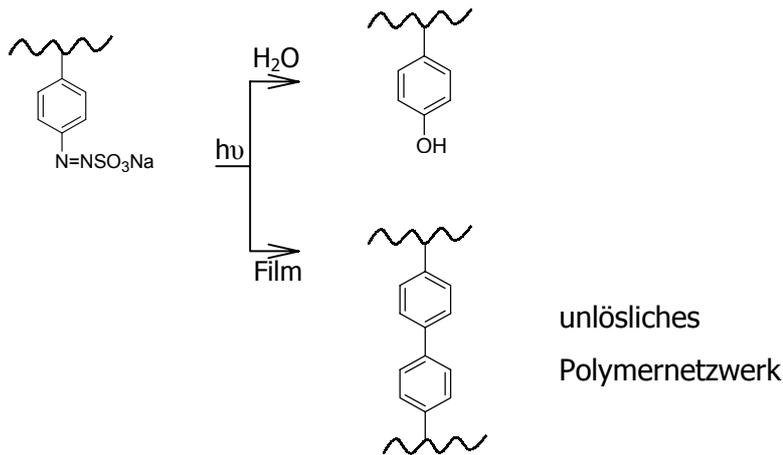


Abb. 3.3: Löslichkeitsänderung bei der Belichtung eines Diazosulfonathaltigen Polymers.

Solche Polymere können als Photolacke bei der Herstellung von Druckplatten eingesetzt werden. Das Polymer wird auf eine Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird durch eine Maske belichtet, was zu Löslichkeitsunterschieden zwischen den belichteten und unbelichteten Stellen der photoaktiven Schicht führt. Die unbestrahlten Polymerketten können mit Wasser abgewaschen werden, wobei das negative Bild erhalten wird ^[105,107].

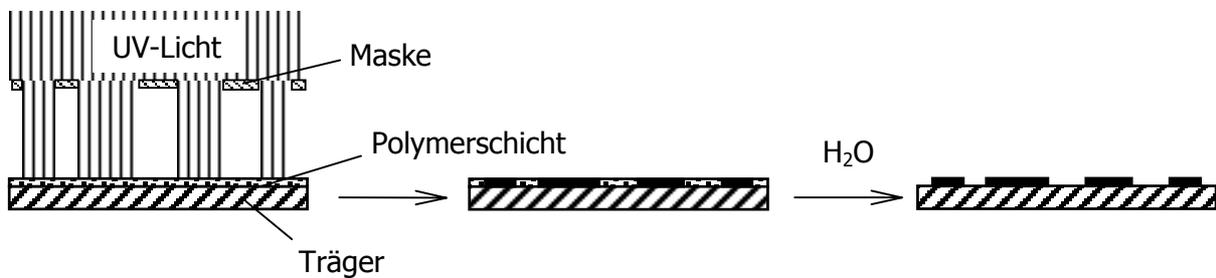


Abb. 3.4: Verfahren zur Herstellung einer Offsetdruckplatte.

4 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Polymere für OLEDs. Diese Polymere sollten sowohl Lochtransportgruppen, als auch vernetzbare Diazosulfonatgruppen in der Seitenkette enthalten.

Erstes Ziel der Arbeit war die Synthese der Lochtransporter mit einer Acrylamidgruppe, die eine Möglichkeit zur radikalischen Polymerisation dieser Amine bietet. Die Syntheseroute sollte bis zu annehmbaren Ausbeuten bei einem einfachen Amin optimiert und in weiterem bei der Synthese von anderen Aminen verwendet werden. Die diazosulfonathaltigen Verbindungen mit polymerisierbaren Gruppen sollten analog zu Literaturvorschriften synthetisiert werden.

Das Polymerisationsverfahren von Aminen mit Styrol sollte durch die Erstellung eines Copolymerisationsdiagramms mittels verschiedener analytischer und mathematischer Methoden untersucht und ausgewertet werden. Im weiteren sollte die Möglichkeit radikalischer Copolymerisation von Aminen mit Diazosulfonaten überprüft und nach Optimierung der Reaktionsbedingungen die erwünschten Polymere hergestellt werden. Es sollten auch weitere thermisch vernetzbare triphenylaminhaltige Polymere synthetisiert werden, damit der Einfluss von Sulfonatgruppe auf wichtige OLED-Eigenschaften abgeschätzt werden kann. Zum Ende der Arbeit sollte versucht werden, die vernetzbaren Diazosulfonatgruppen direkt an die Amine zu binden, um eine Alternative für Molekülbau und das Vernetzungsverfahren zu überprüfen.

Das Zerfallsverhalten der Diazosulfonate bei Bestrahlung in Gegenwart von Aminen sollte an Modellverbindungen mittels ESR und UV-vis Spektroskopie untersucht werden. Dabei sollte besonders auf mögliche Reaktionsprodukte und Unterschiede zwischen Lösung und Polymerfilm geachtet werden. Bereits die UV-vis Spektroskopie sollte wichtige Hinweise auf die wichtigen optischen Eigenschaften von Aminen in Gegenwart von Diazosulfonaten liefern. Die Erkenntnisse von Redoxverhalten, Vernetzung und Schichtbildungseigenschaften der Polymere sollten zu weiteren Polymersynthesen mit verbesserten Zusammensetzungen führen. Zum Abschluss der Arbeit sollten geeignete Polymere als Lochtransportmaterialien eingesetzt werden, um eine mögliche OLED-Anwendung zu testen.

5 Synthese der Monomere

5.1 Synthese der Lochtransporter

5.1.1 Syntheserouten für Amin1

Amin1 = *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-2-methylacrylamid

Bei der Synthese von Triarylaminen wird häufig eine palladiumkatalysierte C-N Kupplung verwendet. Da Palladium empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser ist, müssen diese Reaktionen unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt werden. In mehreren Fällen wird zur Isolierung der Reaktionsprodukte eine Säulechromatographie verwendet.

Weg A:

Der erste eingeschlagene Weg zur Synthese von Amin1 geht von 4-Bromanilin aus. Durch Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid wurde das Methylacrylamid-Derivat gebildet. Diese Kupplung findet in basischem Milieu mit guten Ausbeuten statt. In einem zweiten Schritt wurde versucht unter Verwendung einer Hartwig-Buchwald Aminierung die Triphenylamin-Einheit in das Molekül einzuführen. Als Katalysatorsystem wurde im ersten Versuch Pd(dba)₂ mit DPPF, im zweiten Pd(dba)₂ mit einem aktiveren Ligand P(^tBu)₃ verwendet. Auch nach Wiederholung aller Ansätze führte dieser Weg zu keinem der gewünschten Produkte. Man kann vermuten, dass entweder die Doppelbindung oder die NH-CO Gruppe das Palladium angreift und es zu einer Katalysatorvergiftung kommt.

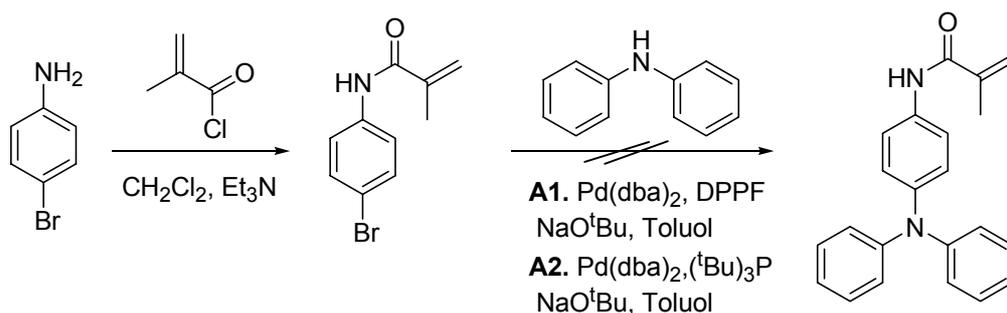


Abb. 5.1: Weg A zur Synthese von Amin1.

Nachdem sich gezeigt hat, dass man bei der palladiumkatalysierten C-N Kupplung keine Methacrylamid-Derivate einsetzen kann, sollte 4-*N,N*-Diphenylaminoanilin synthetisiert werden. Diese Verbindung kann dann mit Methacrylsäurechlorid gekuppelt werden.

Die direkte Umsetzung von 4-Bromanilin mit Diphenylamin führte nicht zum gewünschten Amino-Derivat, wegen der Konkurrenz zwischen den Aminogruppen. Es werden Oligomere

von 1-Brom-4-Anilin gebildet, die in weiterem auch mit Diphenylamin reagieren können. Das schließt diesen Reaktionsweg aus.

Die Aminogruppe kann durch eine Reduktion der Nitrogruppe erhalten werden. Da die direkte Nitrierung gemäß der Literatur jedoch in allen drei *para*-Positionen des Triphenylamines erfolgt^[108], ist von ihrer Verwendung abzusehen. Deshalb wurde in einem ersten Schritt 1-Bromo-4-Nitrobenzol mit Diphenylamin zu *N,N*-(4-Nitro-phenyl)-diphenyl-amin umgesetzt. Der starke elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe bewirkt vermutlich eine Senkung der Elektronendichte am Brom und behindert die Addition des Arylbromids an die katalytisch aktive Spezies. Das hat zur Folge, dass diese Reaktion nur sehr langsam verläuft, nach 8 Stunden Reaktionszeit wurde das gewünschte Produkt in nur 35 % Ausbeute gewonnen.

Die Reduktion der Nitrogruppe erfolgte analog zu Literaturvorschriften. Systeme Zinn/HCl und Zink/HCl haben sich als ungeeignet erwiesen, da auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen kein Produkt entstand. Ein positives Ergebnis wurde mit SnCl₂/HCl erzielt. Die wässrige Lösung wurde nach der Reaktion mit NaOH neutralisiert, und nach Extraktion mit Dichlormethan und notwendiger Umkristallisation aus Methanol wurde das Amino-Derivat in annehmbaren Ausbeuten erhalten. Die Kupplung mit Methacrylsäurechlorid fand unter schon bekannten Bedingungen (Weg A) statt.

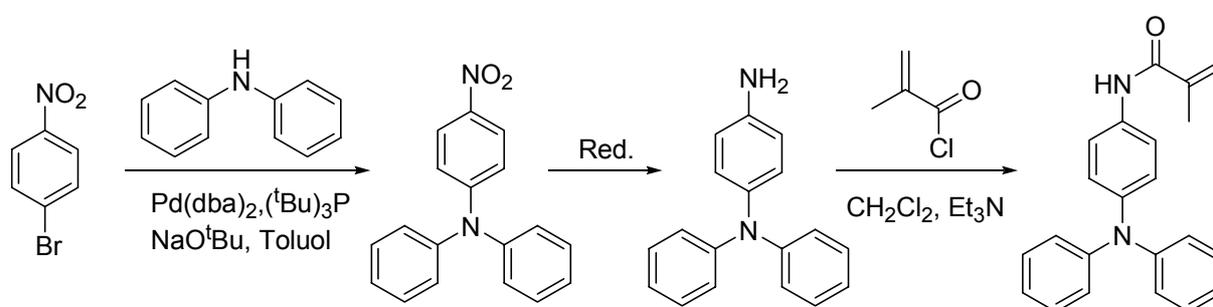


Abb. 5.2: Weg B zur Synthese von Amin1.

Der Syntheseweg B führt zwar zum gewünschten Produkt Amin1, bringt aber mehrere Schwierigkeiten mit sich. Auf Grund der niedrigen Reaktivität von 1-Bromo-4-Nitrobenzol und drastischen Reaktionsbedingungen bei der Reduktion der Nitrogruppe war ein anderer Syntheseweg zu überlegen.

Das kommerziell verfügbare Triphenylamin kann direkt substituiert werden. Weil die direkte Substitution einer Amin-Gruppe aber nicht möglich ist, musste der Weg über einen

Substituent, der in eine Amin-Gruppe umgewandelt werden konnte, gewählt werden (Abb. 5.3).

Es wurde Triphenylamin mit *N*-Bromsuccinimid zur Bromierung umgesetzt. Statt des von der Literatur empfohlenen Lösemittels Tetrachlorkohlenstoff wurde die Reaktion in Cyclohexan durchgeführt, das neben ähnlichen Eigenschaften keine hohe Giftigkeit aufweist. In diesem Fall verdoppelt sich die Reaktionszeit auf 8 Stunden. Ausgefallenes Succinimid wurde abfiltriert und (4-Bromphenyl)-diphenylamin aus Ethanol umkristallisiert.

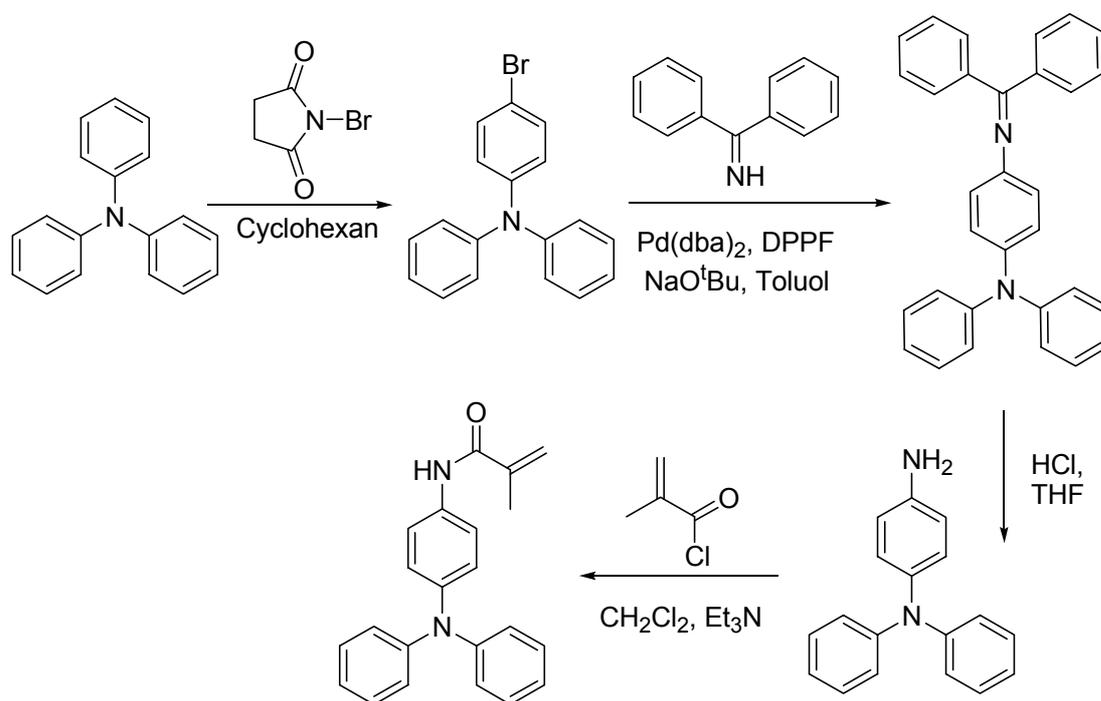


Abb. 5.3: Weg C zur Synthese von Amin1.

Das bromierte Triphenylamin wurde mit Benzophenoniminin unter Verwendung der Hartwig-Buchwald Aminierung umgesetzt. Das gelbe Produkt fällt in Methanol aus. Es wurde in THF gelöst, und durch Zugabe von HCl in das Amino-Derivat überführt. Zuletzt wird dieses mit Methacrylsäurechlorid gekuppelt.

Letzterer Syntheseweg macht Amin1 synthetisch gut zugänglich. Alle Zwischenprodukte sind leicht zu erhalten, und milde Reaktionsbedingungen schließen eine mögliche unerwünschte Oxidation des Triphenylamins aus. Analoge Syntheserouten wurden in weiterem auch bei der Synthese anderer Amine verwendet.

5.1.2 Synthese von Amin2 und Amin3

Amin2 = *N*-{4-[(4-Diphenylamino-phenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-2-methyl-acrylamid

Amin3 = *N*-{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino]-phenyl}-2-methylacrylamid

Triphenylamin als Lochtransporter dimerisiert unter dem Einfluss äußerer Spannung. Daher wird es sehr oft durch seine Dimeren oder Trimeren ersetzt, die keine Umwandlungen eingehen.

Die Syntheseroute von Amin2 geht von (4-Bromophenyl)-diphenylamin aus. An dieses Edukt wurden schrittweise zwei weitere Phenylringe gekuppelt (Abb. 5.4). Zuerst wurde der Ausgangsstoff mit Anilin zu *N,N,N'*-Triphenylphenylendiamin umgewandelt. In einem zweiten Schritt bildet sich durch Umsetzung mit 1,4-Dibrombenzol die bromfunktionalisierte Grundeinheit für den Lochtransport. Dieses wurde ähnlich wie beim Amin1-Weg C über zwei weitere Stufen zu einem Amino-Derivat umgewandelt und zuletzt mit Methacrylsäurechlorid gekuppelt. Ein analoger Syntheseweg führt auch zu Amin3. Hier wurde anfangs Diphenylamin mit 4,4'-Dibromobiphenyl umgesetzt. Die weitere Vorgehensweise ist so wie bei Amin2 (Abb. 5.4).

Bei der Synthese von diesen Aminen wurden bifunktionalisierte Stoffe (aus Sicht der Hartwig-Buchwald Aminierung) zu einer monofunktionalisierten Substanz umgesetzt. Um die Reaktion beider funktioneller Gruppen zu vermeiden, wurden diese in dreifachem Molüberschuss verwendet. Die unreaktierten Ausgangsstoffe wurden mittels Säulenchromatographie abgetrennt. Hier musste besonders darauf geachtet werden, dass sich keine Addukt- und Nebenproduktreste in der Produktfraktion befinden, die beim weiteren Einsatz in der Hartwig-Buchwald Aminierung zu mehreren unerwünschten Nebenprodukten führen können. Das unumgesetzte 4,4'-Dibromobiphenyl und 1,4-Dibrombenzol laufen in Cyclohexan, und die Reaktionsprodukte laufen in Toluol. So können diese Stoffe unter Lösemittelwechsel säulenchromatographisch abgetrennt werden. Bei einem Überschuss von Anilin läuft das Reaktionsprodukt in Toluol mit einem $R_f = 0,9$ und Anilin selbst mit einem $R_f = 0,7$, was eine gute Trennung von diesen Substanzen ermöglicht.

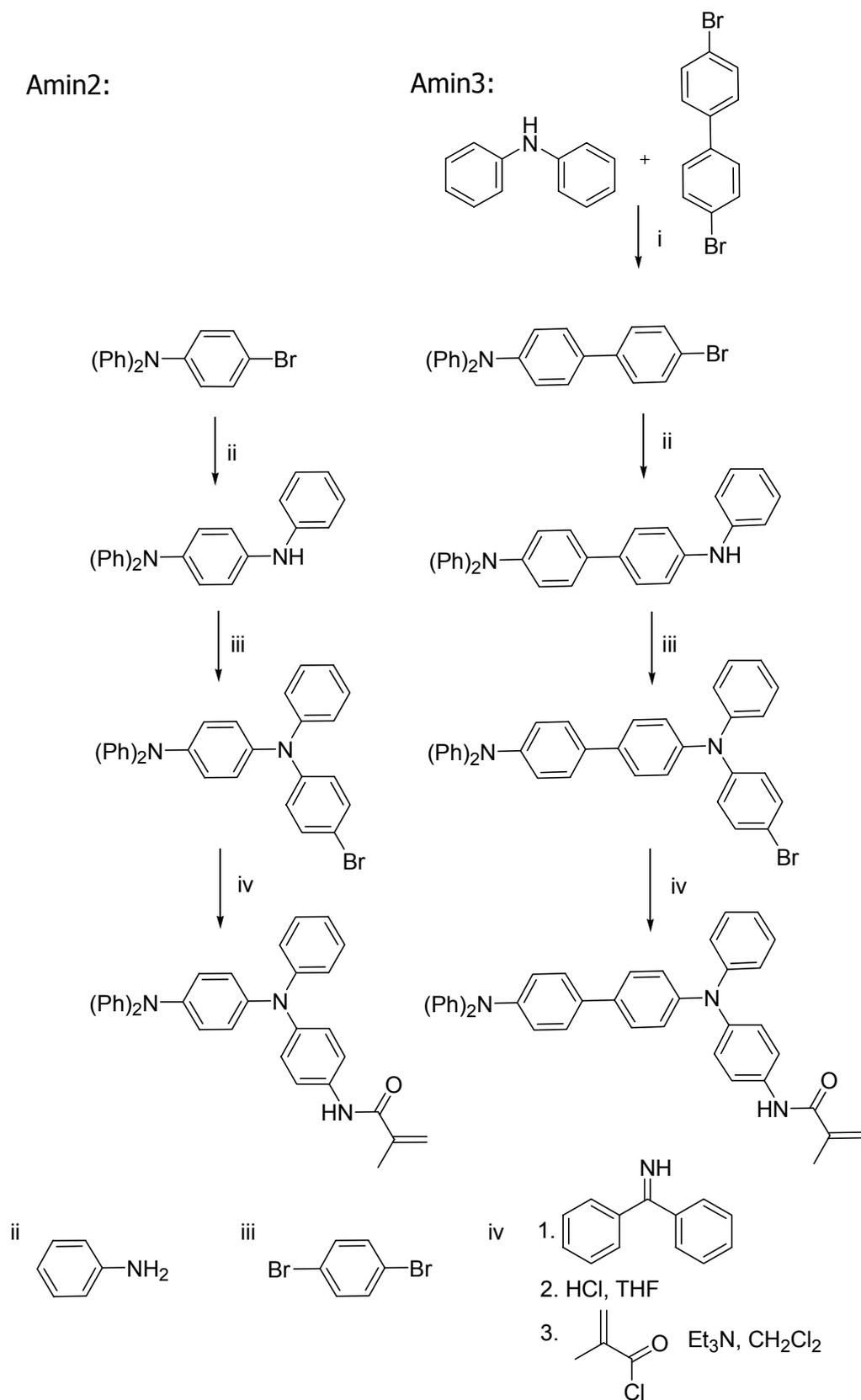


Abb. 5.4: Synthesewege zu Amin2 (links) und Amin3 (rechts), i-iv katalysiert mit Pd(dba₂), DPPF, NaO^tBu.

5.2 Synthesen von Diazosulfonaten zum Einbau der Polymeren

5.2.1 Allgemeines zur Synthese von Diazosulfonaten

Die Diazosulfonate wurden analog zu Literaturvorschriften synthetisiert^[104-107,111]. Ausgangspunkt für die Synthese von Diazosulfonaten sind in der Regel die korrespondierenden aromatischen Amine. Diese werden im ersten Reaktionsschritt für gewöhnlich in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrat diazotiert. Die dabei entstehenden Diazoniumsalze sind schwer isolierbar und wurden in situ in Lösung mit Sulfid (SO_3^{2-}) umgesetzt, so dass sich die entsprechenden Diazosulfonate bilden.

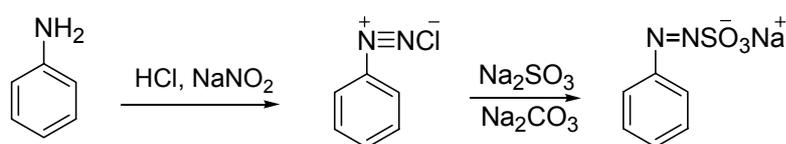


Abb. 5.5: Diazotierung, am Beispiel von Anilin und Umsetzung des Diazoniumsalzes zum Diazosulfonat.

Addition von Sulfid an das Diazonium-Kation erfolgt am besten im leicht alkalischen Milieu (pH 7-9). In stark saurer Lösung liegt das Sulfid als Hydrogensulfid vor ($\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$ (pKa = 7,2)), welches mit dem Diazoniumchlorid nicht kupplungsfähig ist. Im stark alkalischen Bereich setzen sich die Diazoniumsalze zu den entsprechenden Diazotaten um, welche ebenfalls kein Kupplungsvermögen mehr besitzen ($\text{Ar-N}_2^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ar-N=N-O}^- + \text{H}_2\text{O}$). Um den optimalen pH zu erreichen, wurde bei der Kupplung Natriumcarbonat als Puffer zugesetzt. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Diazosulfonate wurden die Reaktionen unter Lichtausschluss durchgeführt.

5.2.2 Synthese von Azo1

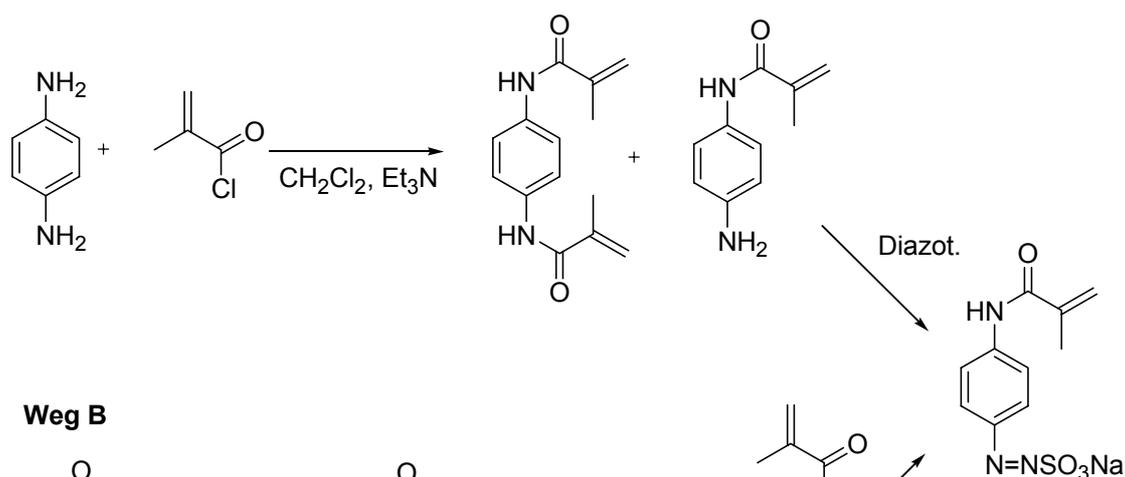
Azo1 = Natrium-4-methacrylamino-phenyldiazosulfonat

Zur Synthese von Azo1 wurden zwei Wege eingeschlagen. Einerseits (Weg A) wurde von Phenyldiamin ausgegangen, das durch Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid in das einfach substituierte Amid überführt werden kann. Wenn man das Methacrylsäurechlorid nur äquimolar zu einer Aminogruppe zusetzte, wurden monosubstituierte genauso wie bisubstituierte Phenyldiamine gebildet, wobei das unerwünschte bisubstituierte Nebenprodukt dominiert. Das erwünschte Zwischenprodukt musste durch Säulenchromatographie isoliert werden und wurde nach der bekannten Vorschrift zum

Diazosulfonat umgesetzt. Obwohl die Diazotierung quantitativ erfolgt, war die Ausbeute des gesamten Weges mit 10,5 % (bezogen auf das 1,4-Diaminobenzol) gering.

Bei dem Weg B geht man vom kommerziell erhältlichen 4-Aminoacetanilid aus. Hierbei ist eine Aminogruppe bereits mit einer Acetylgruppe geschützt und die freie Aminogruppe wurde diazotiert. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen fällt das Diazosulfonat als gelbes Pulver aus. Dieses wurde, um die Schutzgruppe zu entfernen, in eine basische NaOH-Lösung gegeben und auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und mit Salzsäure neutralisiert. Die Kupplung mit Methacrylsäurechlorid fand nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat als Puffer bei 0 °C statt. Das gelbe Produkt fällt aus eingeeengter Lösung aus und wurde aus Wasser umkristallisiert. Dieser Weg führt mit 68 % bezogen auf den Ausgangsstoff 4-Aminoacetanilid zu guten Ausbeuten.

Weg A



Weg B

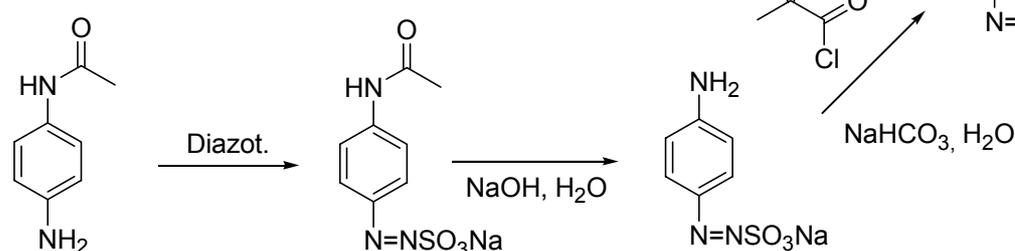


Abb. 5.6: Synthesewege A und B zu Azo1.

5.2.3 Synthese von Azo2

Azo2 = Natrium-3-Vinylphenyldiazosulfonat

Neben dem Methacrylderivat wurde auch ein anderes Derivat synthetisiert, welches statt der Methacryl-Gruppe die polymerisierbare Vinyl-Gruppe enthält. Für die Diazosulfonatgruppe wurde in diesem Fall die *meta*-Position gewählt, in welcher die elektronischen Effekte von

der Doppelbindung zu schwach sind, um die Elektronenverteilung an der Diazosulfonatgruppe zu beeinflussen.

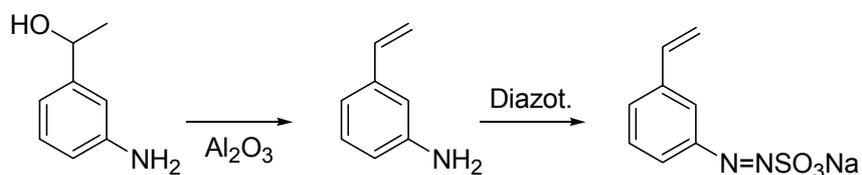


Abb. 5.7: Syntheseweg zu Azo2.

3-(1-hydroxy)ethylanilin wurde über einem Al_2O_3 -Katalysator bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ dehydratisiert^[104,112]. Das erhaltene 3-Aminostyrol wurde mit Natriumnitrit zum Diazoniumsalz und anschließend mit Natriumsulfit zum gewünschten Diazosulfonat umgesetzt. Die Kupplungsreaktion konnte soweit optimiert werden, dass Ausbeuten bis zu 70 % erreichbar sind. Das Produkt war gelegentlich mit dem Ethylderivat verunreinigt (etwa 2-3 %), wenn die Trennung durch Säulechromatographie oder Kristallisation nicht erfolgreich war. Allerdings hat dies keinen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten von Azo2 und das Ethylderivat wird nach der Polymerisation mit unreaktiertem Monomer abgetrennt.

5.2.4 Synthese von Azo3

Azo3 = Natrium-3-methacrylaminoxydiazosulfonat

Ein weiteres Monomer auf der Basis von Diazosulfonaten, welches eine polymerisierbare Methacrylamid-Gruppe in *meta*-Position zur Diazosulfonatgruppe besitzt, wurde wie folgt synthetisiert. Der Syntheseweg ist bei diesem Derivat sehr ähnlich wie der Weg B bei Azo1. Man geht wieder vom acetylgeschützten Amin aus. Die freie Aminogruppe wurde diazotiert und nach Abspaltung der Schutzgruppe in basischer Lösung wurde die entstandene Aminogruppe nach Zugabe von NaHCO_3 mit Methacrylsäurechlorid zum gewünschten Produkt umgesetzt.

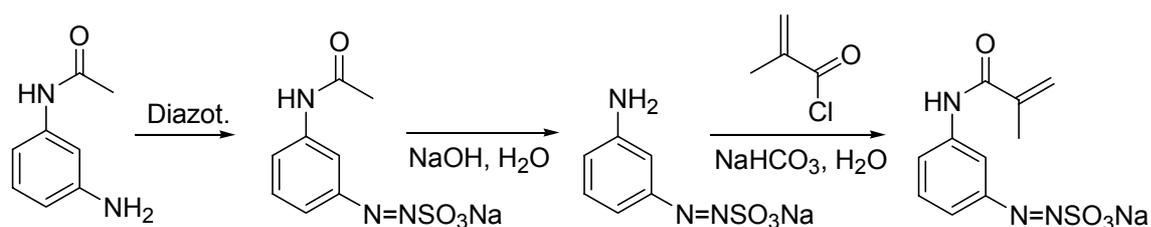


Abb. 5.8: Syntheseweg zu Azo3.

Im Gegensatz zu Azo1 fällt Azo3 nicht aus eingeeengter Lösung aus. Nach der Zugabe von Ethanol kann man die ausgefallenen anorganischen Salze abfiltrieren und dann das Produkt in einem weiteren Schritt aus einer Ethanol/Wasser Mischung (2:1, vol.) umkristallisieren.

5.2.5 Synthese von Azo4

Azo4 = Natrium-4-methacryloxyphenyldiazosulfat

Im Vergleich zu Azo1 wurde in diesem Fall Methacrylsäurechlorid an die Hydroxygruppe gebunden. Somit konnte eine andere Elektronenverteilung (UV Absorption) an der Diazosulfonatgruppe erhalten werden.

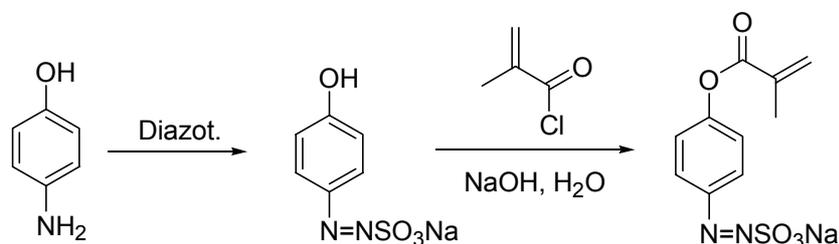


Abb. 5.9: Syntheseweg zu Azo4.

Im ersten Schritt wurde die Aminogruppe nach der bekannten Vorschrift diazotiert. Das gelbe Diazosulfonatsalz fällt in eingeeengter Lösung aus. Das Zwischenprodukt wurde bei 0 °C mit Methacrylsäurechlorid in Wasser gekuppelt. In diesem Fall war es nicht nötig, einen Puffer zu verwenden. Die Kupplung verläuft in der Gegenwart von NaOH sehr gut. Nach Umkristallisation aus Wasser wurde eine Ausbeute von 37 % (bezogen auf 4-Hydroxyanilin) erhalten.

5.3 Synthese von diazosulfonathaltigen Aminen

Diazosulfonathaltige Monomere enthalten lichtempfindliche Diazosulfonatgruppen in *para*-Position. Bei der Bestrahlung solcher Moleküle können in *para*-Position Phenylradikale gebildet werden. Sind solche Monomere in Polymerketten eingebaut, können diese über die photochemisch erzeugten Phenylradikale verschiedener Ketten miteinander reagieren und intermolekular zu Netzwerken reagieren. Ein wichtiger Gesichtspunkt war auch, dass die Amine neben der Vernetzungsmöglichkeit optimale Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Deshalb wurde ein Monomer auf der Basis von Triphenylamin substituiert mit

Diazosulfonatgruppen (Amin4) und eine niedermolekulare Verbindung mit Triphenylamin-Einheit und seitlichen Diazosulfonatgruppen (Amin5) synthetisiert.

5.3.1 Synthese von Amin4

Amin4 = *N*-{4-[Bis-(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid

Triphenylamin wurde mit *N*-Bromsuccinimid zur Bromierung in Cyclohexan eingesetzt, um alle drei *para*-Positionen des Triphenylamins zu bromieren. Nach 48 Stunden wurde das unlösliche Succinimid abfiltriert und Tris-(4-bromophenyl)-amin wurde aus der eingengten Lösung ausgefällt.

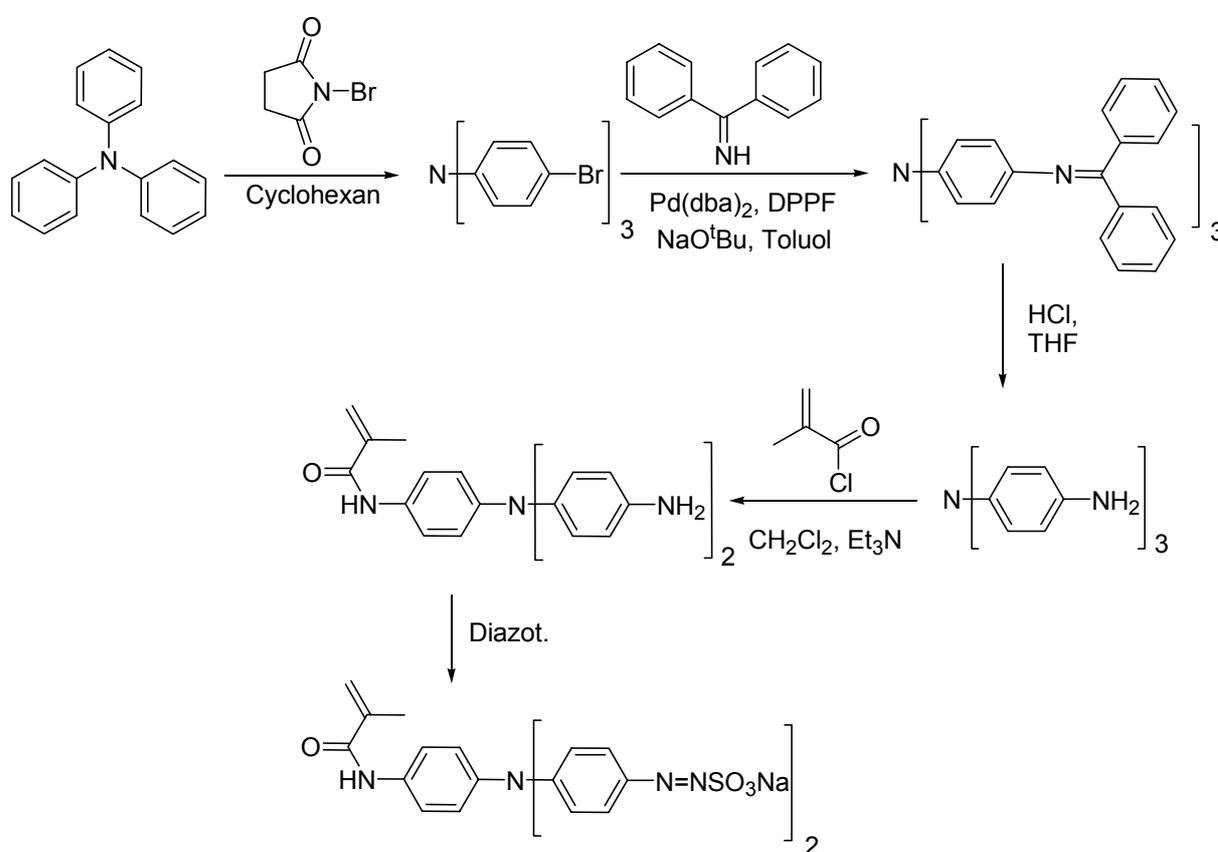


Abb. 5.10: Syntheseweg zu Amin4.

Über schon bekannte Schritte wurde Tris-(4-bromophenyl)-amin zu einem Tris-(4-amino-phenyl)-amin umgewandelt. Dann wurde zur Kupplung eine äquimolare Menge von Methacrylsäurechlorid in Dichlormethan eingesetzt. Das schwer isolierbare Produkt fällt in Diethylether aus. Für die Diazotierung wurde der übliche Weg gewählt.

5.3.2 Synthese von Amin5

Amin5 = Tris(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)amin

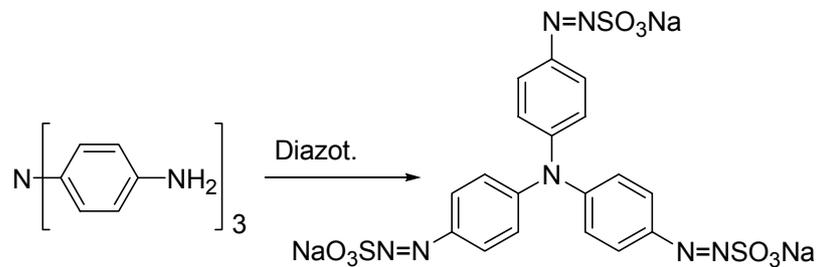


Abb. 5.11: Syntheseweg zu Amin5.

Die Synthese von Amin5 geht von dem vorab schon synthetisiertem Tris-(4-aminophenyl)-amin aus. Dies kann sehr leicht nach einer bekannten Vorschrift diazotiert und mit Natriumsulfit gekuppelt werden. Nach Zugabe von Ethanol zu einer eingeeengten Lösung fällt das rote Produkt aus.

6 Copolymerisation

6.1 Copolymerisationsverhalten von Aminen

Die Eigenschaften von Polymeren werden stark von den abfolgeunterschiedlichen Monomerbausteinen entlang der Polymerkette beeinflusst. Im Hinblick auf potenzielle Anwendungen der Polymere muss schon im Voraus überlegt werden, welche Struktur die gewünschten Eigenschaften mitbringt und wie diese zu erhalten ist.

Das Konzept dieser Arbeit basiert auf der Synthese von vernetzbaren Polymeren. Dafür sind in erster Linie statistische Copolymere geeignet, bei denen sich die einzelnen Monomerkomponenten gleichmäßig über die ganze Polymerkette verteilen. Eine statistische Verteilung der funktionellen Gruppen ist nicht nur für eine effektive Vernetzung des Polymers wichtig, sondern auch für gute Schichtbildungseigenschaften (*layer forming properties*) des Polymers entscheidend. Dagegen kann es bei Blockcopolymeren zu Phasenseparation der einzelnen Blöcke kommen, so dass beim spin-coating keine homogenen Schichten gebildet werden. Dies würde die gewünschte Anwendung dieser Polymere in der OLED-Technologie deutlich einschränken.

Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage des Copolymerisationsverhaltens der synthetisierten Aminbausteine, elektronenreichen Molekülen mit relativ großer Triphenylamin-Einheit. Es wurde ein ausgewähltes System, Amin1/Styrol näher untersucht und charakterisiert.

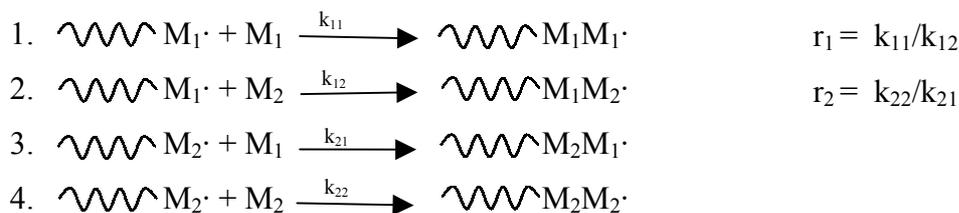
6.1.1 Grundlagen der radikalischen Copolymerisation

Radikalische Polymerisationen werden durch Radikale initiiert und durch wachsende Makroradikale weitergeführt. Die Polymerisation initiiierende Radikale entstehen nur selten aus den Monomeren selbst, weit häufiger jedoch thermisch, photochemisch oder elektrochemisch aus zugesetzten Initiatoren. Das Initiatorradikal $I\cdot$ lagert in der eigentlichen Startreaktion ein Monomermolekül M an. Das so gebildete Monomerradikal $IM\cdot$ addiert in der Wachstumsreaktion weitere Monomermoleküle. Die wachsenden Makroradikale $I(M)_n\cdot$ können aber auch mit sich selbst oder mit anderen Radikalen ($I\cdot$, $IM\cdot$, etc.) reagieren und so die Polymerisation terminieren. Radikale können außerdem Übertragungsreaktionen mit Lösemitteln, Verunreinigungen, Initiatoren, Monomeren und Polymeren eingehen. So gebildete Radikale greifen wieder in die Polymerisationsreaktion ein, so dass es zu Polymeren mit verschiedener Konstitution und Molmasse (Molmassenverteilung) kommen kann. Durch

die gewählten Reaktionsbedingungen können radikalische Polymerisationen gesteuert werden.

Bei der Polymerisation einer Mischung von zwei oder mehreren Komponenten, werden in der Regel Makromoleküle gebildet, an deren Aufbau alle in der Mischung vorhandenen Monomere beteiligt sind. Erfolgt der Aufbau des Polymers aus zwei verschiedenen Monomeren, spricht man von binären Copolymeren, aus drei Monomeren von Terpolymeren.

Bringt man eine Mischung von zwei oder mehreren Monomeren zur Polymerisation, kann man nicht von vornherein erwarten, dass die Zusammensetzung der Monomermischung mit der im Polymer gefundenen übereinstimmt. Sehr oft zeigen die Monomere eine unterschiedliche Reaktivität, die im Extremfall dazu führen kann, dass statt des Copolymers zwei Homopolymere gebildet werden. Andererseits kann man Monomere auch so zur Polymerisation bringen, dass ein streng alternierendes Copolymer gebildet wird. Das Verhältnis, mit dem die Monomere M_1 und M_2 in das Copolymer eingebaut werden, wird durch vier mögliche Wachstumsreaktionen bestimmt:



Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten $k_{11}/k_{12} = r_1$ und $k_{22}/k_{21} = r_2$ werden Copolymerisationsparameter oder CP-Parameter genannt. Sie sind ein Maß dafür, in wieweit das radikalische Kettenende bestrebt ist, ein Monomer der selben Art oder ein anderes anzulagern. Sind k_{11} bzw. k_{22} viel größer als k_{12} und k_{21} , und liegen somit die CP-Parameter deutlich über 1, besteht eine starke Tendenz Blockcopolymeren zu bilden. Ist die Addition des jeweils anderen Monomeren stark bevorzugt (k_{12} bzw. k_{21} sind deutlich größer als k_{11} bzw. k_{22}) und liegt daher das Produkt $r_1 \cdot r_2$ nahe bei Null, findet man eine alternierende Reihenfolge der beiden Monomere im Polymer (alternierende Copolymerisation). Liegen beide CP-Parameter bei eins, spricht man von einer ideal azeotropen Copolymerisation. Hier findet man für alle Mischungsverhältnisse die Zusammensetzung der Monomere im Polymer wieder. Eine ideale Copolymerisation liegt vor, wenn das Produkt $r_1 \cdot r_2 = 1$ ist, da in diesem Fall beide wachsenden Spezies die gleiche Reaktivität gegenüber den beiden Monomeren zeigen. Daneben ist eine Reihe von Fällen bekannt, die zu Copolymerisationsdiagrammen mit und ohne azeotropen Punkt führen.

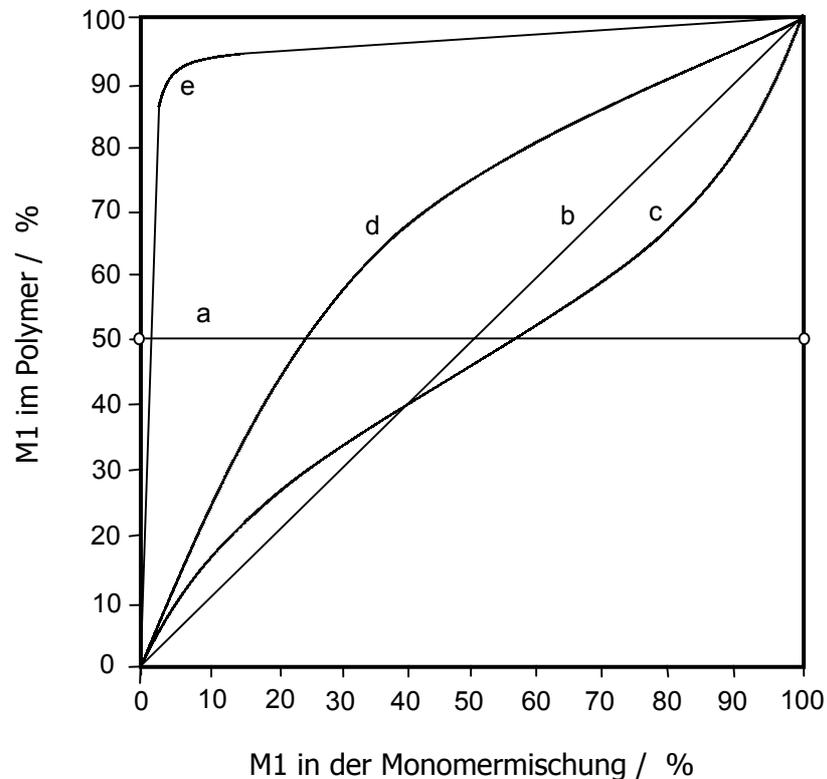


Abb. 6.1: Copolymerisationsdiagramme für verschiedene Copolymerisationsparameter.

- a) $r_1 = r_2 = 0$ streng alternierende Copolymerisation
- b) $r_1 = r_2 = 1$ beide Monomere werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit addiert, man erhält statistische Copolymere (oft ideale Copolymerisation genannt)
- c) $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ die Copolymere zeigen ein Copolymerisationsdiagramm mit einem Wendepunkt (= azeotroper Punkt), für $r_1 = r_2$ liegt der Wendepunkt im Zentrum des Diagramms
- d) $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ Monomer 1 wird bevorzugt in das Copolymer eingebaut, Copolymerisationsdiagramm ohne Wendepunkt
- e) $r_1 \gg r_2$ überwiegend Homopolymere aus M_1

Die r_1 - und r_2 - Parameter gelten immer für einen bestimmten Typ reaktiver Zentren, sind abhängig vom verwendeten Initiatortyp, dem Lösemittel sowie der Reaktionstemperatur und müssen somit für jedes System extra bestimmt werden.

Die Copolymerisationsparameter werden aus den vier oben genannten Reaktionsgleichungen unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen abgeleitet:

- für die Radikalkonzentration wird ein stationärer Zustand angenommen (Bodenstein-Prinzip)
- die Radikalreaktivität ist unabhängig von der Kettenlänge
- die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ist gleich der Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion (der Verbrauch des Monomers durch Start- und Übertragungsreaktion kann vernachlässigt werden).

Die Copolymerisationsgleichungen werden mathematisch in lineare Funktionen umgeformt.

nach Mayo und Lewis:
$$r_2 = r_1 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{m_2}{m_1} - \frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

nach Fineman und Ross:
$$\frac{M_1}{M_2} \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) = -r_2 + \left[r_1 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{m_2}{m_1} \right] \quad (\text{G} = -r_2 + r_1 F) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

nach Tüdös und Kelen:
$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (\text{Gl. 6.3})$$

$$\alpha = \sqrt{F_{\max} \cdot F_{\min}}, \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F}, \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}.$$

Nach Mayo und Lewis wird für jede Zusammensetzung r_2 gegen r_1 aufgetragen. Die Steigung und der Achsenabschnitt der Geraden werden durch die Monomer- / Polymerzusammensetzungen gegeben. Der Schnittpunkt der Geraden ergibt dann die r -Werte. Bei der Auftragung nach Fineman und Ross wird der Term G gegen F aufgetragen. Aus dem Achsenabschnitt der erhaltenen Gerade wird dann r_1 und aus der Steigung r_2 bestimmt. Die Methode von Tüdös und Kelen versucht die ungleichmäßige Verteilung der Messwerte bei der Auftragung nach Fineman und Ross auszuschalten.

Allgemein lässt sich das Copolymerisationsverhalten von Monomeren schon im Vorfeld aufgrund ihrer Polarität und Resonanzstabilisierung abschätzen. Wenn das eine Polymerradikal resonanzstabilisiert ist und das andere nicht, wird sich das resonanzstabilisierte Monomer bevorzugt an das resonanzstabilisierte Radikal anlagern. Wenn beide resonanzstabilisiert sind, wird die Anlagerung durch deren Polarität bestimmt. Bei stark

verschiedenen Polaritäten können über die Bildung von CT-Komplexen (*Charge-Transfer*) sogar alternierende Copolymere auftreten.

Sowohl Amin1 als auch Styrol bilden resonanzstabilisierte Strukturen, welche sehr gut miteinander reagieren können. Ein Maß für die Resonanzstabilisierung ist der Q-Wert, der für Styrol als Standardmonomer gleich 1 definiert ist. Der Q-Wert für Amin1 ist nicht literaturbekannt, allerdings ist der Q-Wert eines Monomers mit ähnlicher Elektronenverteilung, Methacrylanilid ($Q = 0,85$)^[109] in der Literatur beschrieben. Neben den Resonanzeffekten beeinflusst auch die Elektronendichte der polymerisierbaren Bindung die Copolymerisationsfähigkeit. Der Polaritätsfaktor, dessen Wert mit höherer Elektronendichte steigt, ist für Styrol gleich -0,800 und für Methacrylanilid gleich -0,780. Bei gleichen Q- und e-Werten können zwei Monomere ideale Copolymere bilden.

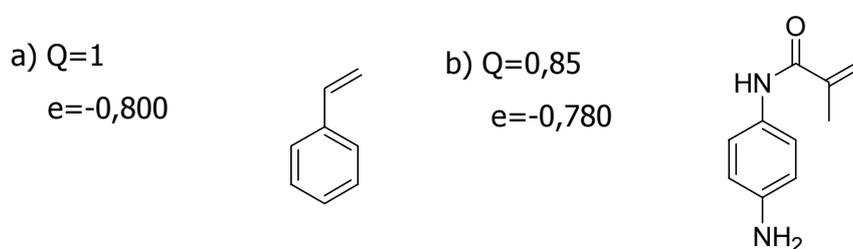


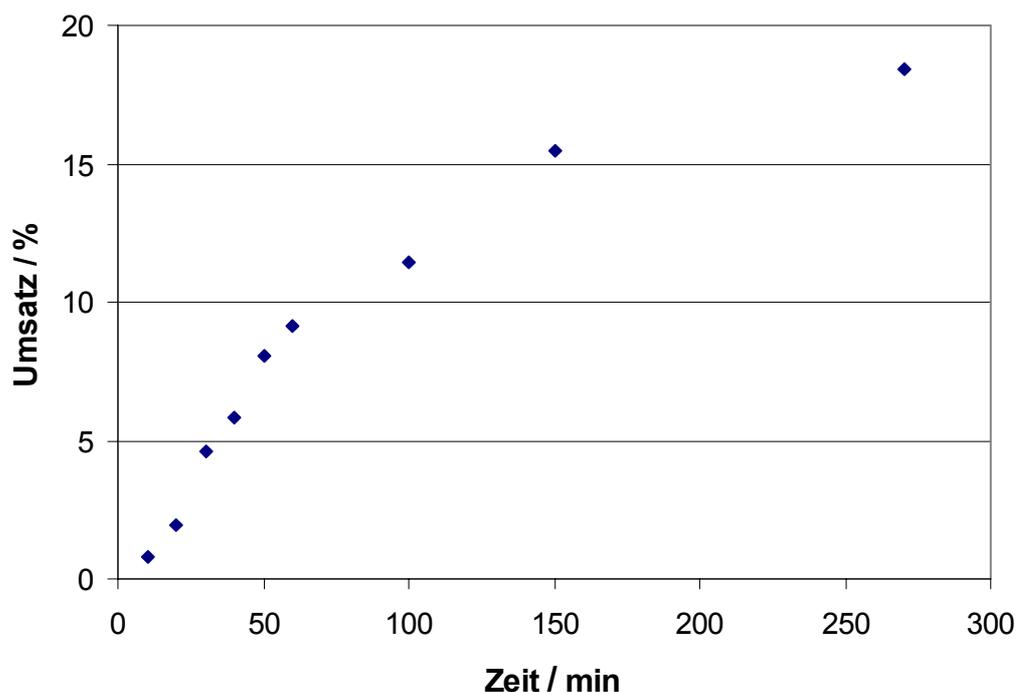
Abb. 6.2: Styrol a) und Methacrylanilid b) mit deren Q- und e-Werten^[109].

Auf Basis der literaturbekannten Q- und e-Werte von Styrol und Methacrylanilid kann man ein weitgehend statistisches Copolymerisationsverhalten des Systems Amin1/Styrol erwarten. Die Copolymerisationsfähigkeit von Monomeren wird neben den oben genannten Faktoren auch von sterischen Effekten beeinflusst. Im Vergleich zu Methacrylaniliden sind die verwendeten Amine sterisch deutlich anspruchsvoller, was deren Copolymerisation negativ beeinflussen könnte.

Zur experimentellen Bestimmung der Copolymerisationsparameter werden verschiedene Monomermischungen bis zu einem Umsatz von etwa 5 % polymerisiert. Bei diesem Umsatz wird die Copolymerzusammensetzung noch nicht durch die Verfügbarkeit eines Monomers beeinflusst, d.h. die beiden Monomere sind noch in ausreichender Menge vorhanden. Die erhaltenen Copolymere werden ausschließlich auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Man erhält das Verhältnis m_1/m_2 und kann die Auftragungen nach den oben beschriebenen Methoden ausführen, um die Copolymerisationsparameter zu bestimmen.

6.1.2 Kinetik der Polymerisation des Systems Amin1/Styrol

Im ersten Schritt wurde die Kinetik der Polymerisation des Systems Amin1/Styrol untersucht. Als Modellansatz wurde die Reaktionsmischung [Amin1]:[Styrol]=1:1 gewählt. Diese Monomermischung wurde mit dem Azoinitiator AIBN in DMSO-d₆ bei 65°C polymerisiert und der Umsatz direkt mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt.



t / min	10	20	30	40	50	60	100	150	270
Umsatz / %	0,8	1,9	4,6	5,9	8,1	9,1	11,5	15,5	18,5

Abb. 6.3: Zeit-Umsatz-Kurve und die Wertetabelle für die Copolymerisation des Systems [Amin1]: [Styrol]=1:1, DMSO-d₆, AIBN, 65°C, Stickstoffatmosphäre.

Der Zeitpunkt, bei dem der Umsatz noch unter 5 % liegt, befindet sich bei etwa 30 Minuten Reaktionszeit. Der dargestellte Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve stimmt gut mit der Theorie überein, wobei sich unter diesen Bedingungen für AIBN ein Umsatz von 3,8 % ergibt^[110].

6.1.3 Copolymerisationsparameter des Systems Amin1/Styrol

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems Amin1/Styrol wurden unterschiedliche Verhältnisse dieser Monomere bis zu einem Umsatz von 5 % polymerisiert. Nach Abbruch der Polymerisation (mit Luftsauerstoff) wurden die Copolymere aus Methanol ausgefällt und so lange gereinigt, bis kein unumgesetztes Monomer im Polymer zurück blieb, da dies zur Verfälschung der ermittelten Copolymerisationsparameter führen kann. Die Molmassen der erhaltenen Polymere wurden mittels GPC (Laufmittel Chloroform) bestimmt und befinden sich im Bereich von $(10^4\text{-}2\cdot 10^4)$ g mol^{-1} mit einem PDI zwischen 1,35 und 1,45.

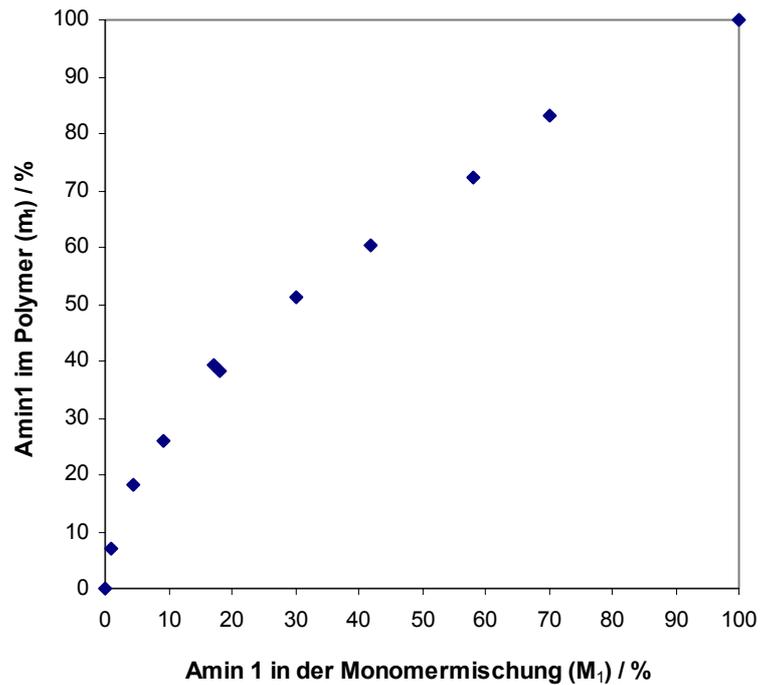
Die Copolymerzusammensetzung wurde mit drei verschiedenen Methoden untersucht. Jeder analytischen Methode liegt ein anderes Prinzip zugrunde. Deshalb ist jede Methode mit anderen unkontrollierbaren Fehlern belastet.

1. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie ist eine Resonanzspektroskopie, die neben den hoch zuverlässigen qualitativen Resultaten in vielen Fällen auch zuverlässige Aussagen über quantitative Zusammensetzungen verschiedener Mischungen bietet. Allerdings müssen die Ergebnisse der quantitativen NMR-Analyse etwa kritisch betrachtet werden, wenn sich die auszuwertenden Signale zum Teil überlagern.

2. Sehr gut anwendbar für die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung ist die IR-Absorptionsspektroskopie. Die Voraussetzung für ihre Verwendung ist eine unterschiedliche Molekülstruktur beider Monomere, z.B. verschiedene Substitutionsmuster oder unterschiedliche funktionelle Gruppen. Die IR-Spektroskopie bietet eine große Auswahl von Signalen, die nach Integration unter Verwendung des Lambert-Beer-Gesetzes ausgewertet werden.

3. Die Elementaranalyse eignet sich zur Ermittlung der Copolymerzusammensetzung, wenn eines von beiden Monomeren ein Heteroatom enthält. Bei dieser Methode werden die Gewichtsprozent der einzelnen Elemente in einer Mischung, in diesem Fall im Copolymer bestimmt. Auf der Grundlage des gefundenen Heteroatomgehalts kann die Copolymerzusammensetzung berechnet werden.

Die Auswertungen der erhaltenen Werte der Copolymerzusammensetzungen lieferte mit Hilfe der drei oben genannten mathematischen Methoden (nach Mayo und Lewis, Fineman und Ross und Tüdös und Kelen) die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 .



M_1 / %	0	0,8	4,6	9,1	17,2	18,1	30	41,9	58,2	70,3	100
m_1 / %	0	6,9	18,3	25,9	39,4	38,2	51,3	60,3	72,3	83	100

Abb. 6.5: Copolymerisationsdiagramm des Systems Amin1/Styrol mit Wertetabelle (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie).

Tab. 6.1: Tabelle erhaltener Copolymerisationsparameter, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie (zu Auftragungen siehe Kap.14.1).

Methode	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Finemann - Ross	1,20	0,18	0,22
Mayo - Lewis	1,40	0,25	0,35
Tüdös - Kellen	1,36	0,20	0,27

6.1.3.2 IR Spektroskopie

Durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums können Molekülschwingungen und – rotationen angeregt und identifiziert werden. Mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes lässt sich aus dem IR-Spektrum darüber hinaus eine quantitative Aussage über die Konzentration eines Stoffes in einer Mischung treffen.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{abgekürzt für die IR-ATR Methode}) \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Die Absorbanz (A) ist bei einer bestimmten Wellenlänge direkt proportional der Konzentration (c) der IR-aktiven Gruppen und dem Absorptionskoeffizient (ε), ε ist dabei für jede Molekülschwingung und – rotation eines konkreten Moleküls charakteristisch.

Detailstudien der IR-Spektren der beiden Homopolymeren orientierten sich vor allem an Deformationsschwingungen des mono- und disubstituierten Phenylrings. Das IR-Spektrum des Amin1-Homopolymers zeigt sehr charakteristische Signale bei 692 cm^{-1} (Absorption der Ringdeformationsschwingung von monosubstituiertem Benzol) und bei 799 cm^{-1} (Absorption von der Schwingung der 1,4 – Disubstitution am Phenylring). Das Spektrum von Polystyrol weist ebenfalls einen sehr intensiven Peak bei 692 cm^{-1} auf, und was sehr wichtig ist, keine Absorption bei 799 cm^{-1} . Nach Aufnahme der IR-Spektren von allen Copolymeren wurden die Zusammensetzungen der Copolymere aufgrund der vorliegenden Signale bestimmt. Ein Amin1-Molekül setzt sich aus einem 1,4-disubstituierten Benzolderivat und zwei monosubstituierten Phenylgruppen zusammen. Andererseits ist Styrol als ein monosubstituiertes Benzolderivat aufzufassen. Unter Berücksichtigung der Struktur der beiden Monomere wurden folgende Gleichungen formuliert, auf deren Basis die Copolymerzusammensetzungen berechnet wurden (die Schichtdicke (d) wurde bei dieser Auswertungsart nicht berücksichtigt).

Für jedes Spektrum des Copolymers (i) gilt (I - Integralwert für bestimmten Peak; A – Peak bei 799 cm^{-1} ; B – Peak bei 692 cm^{-1} ; 1-Bezeichnung für Amin1; 2- für Styrol; m – Molverhältnis des Monomers im Polymer; I_A , I_B – Integralwerte der Homopolymere):

$$I_{Ai} = \varepsilon_{A1i} \cdot m_{1i} + \varepsilon_{A2i} \cdot m_{2i}$$

$$I_{Bi} = 2 \cdot \varepsilon_{B1i} \cdot m_{1i} + \varepsilon_{B2i} \cdot m_{2i}$$

wobei $m_{1i} + m_{2i} = 1$, $\varepsilon_{B1} = \varepsilon_{B2}$ und $\varepsilon_{A2i} = 0$

Für Homopolymer von Amin1 gilt dann:

$$I_A = \varepsilon_{A1} \cdot 2 \cdot 1 \quad \text{und} \quad I_B = \varepsilon_{B2} \cdot 1$$

Nach Umformung:

$$I_{Ai} / I_{Bi} = I_A / I_B \cdot (1 + m_{1i}) / 2 m_{1i}$$

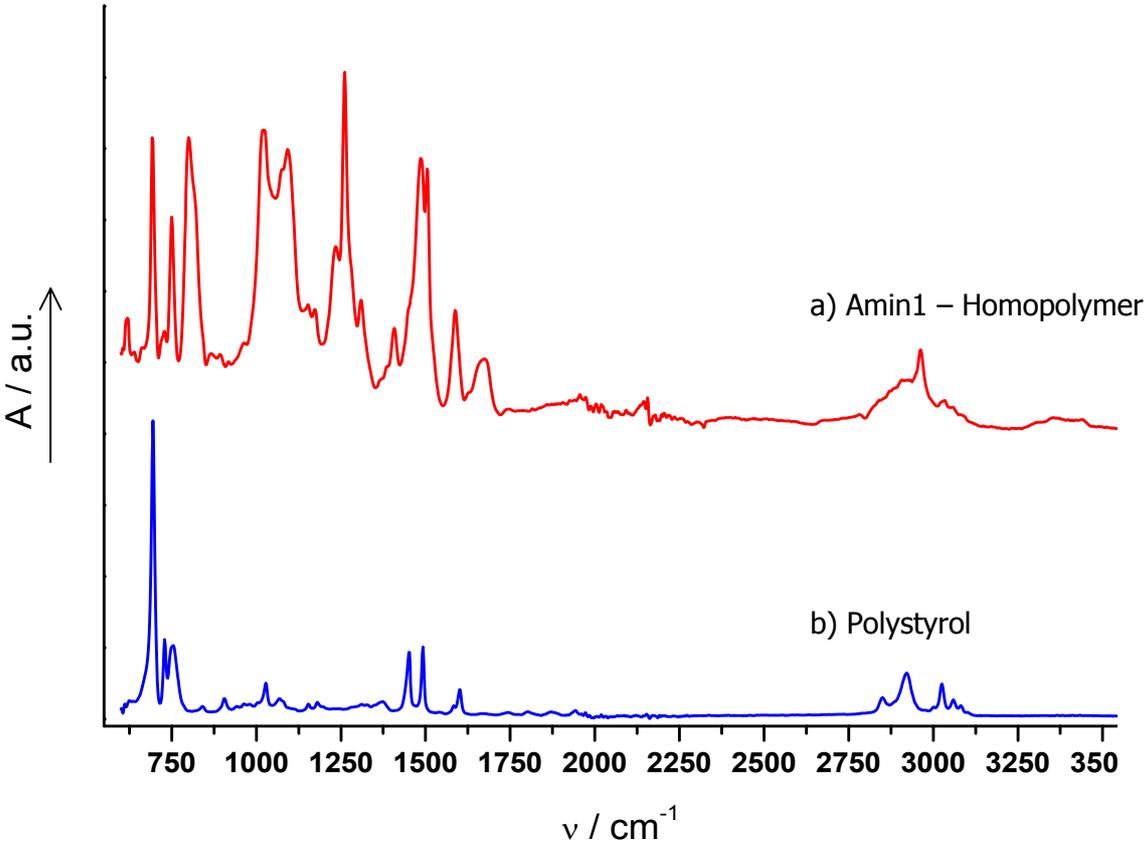
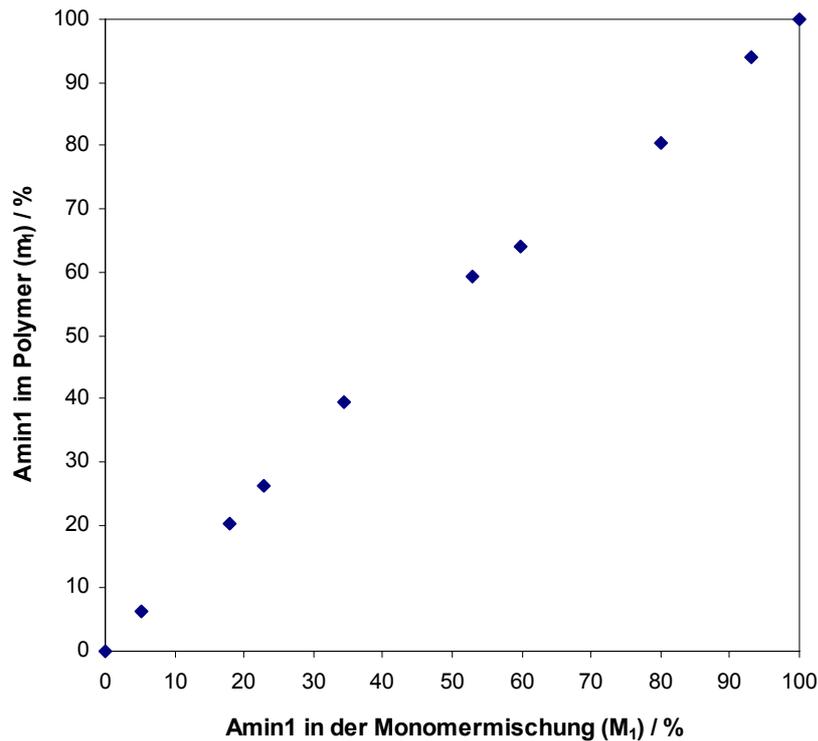


Abb. 6.6: IR Spektren der Homopolymere a) Amin1-Homopolymer und b) Polystyrol.



M_1 / %	0	5,1	17,9	22,7	34,3	52,8	59,7	80,1	93,2	100
m_1 / %	0	6,3	20,2	26,3	39,5	59,3	64	80,3	94,1	100

Abb. 6.7: Copolymerisationsdiagramm des Systems Amin1/Styrol mit Wertetabelle (bestimmt mittels IR-Spektroskopie).

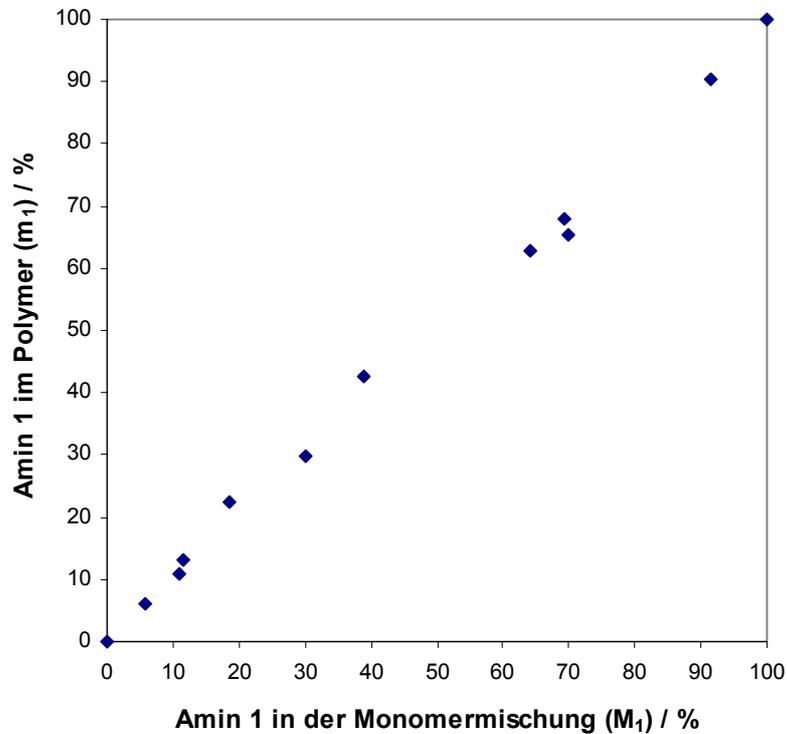
Tab. 6.2: Tabelle erhaltener Copolymerisationsparameter, bestimmt mittels IR Spektroskopie (zu Auftragungen siehe Kap. 14.1).

Methode	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Finemann - Ross	1,14	0,80	0,91
Mayo - Lewis	1,15	0,85	0,98
Tüdös - Kelen	1,13	0,79	0,89

6.1.3.3 Elementaranalyse

Zuletzt wurden die Copolymerzusammensetzungen mittels Elementaranalyse untersucht. Dabei musste besonders darauf geachtet werden, dass sich in den Copolymeren keine Lösemittelreste befanden. Amin1 enthält zwei Heteroatome, Sauerstoff und Stickstoff, wobei

der Sauerstoffgehalt nicht mittels Elementaranalyse bestimmt wird. Die Analyse und Auswertung wurden über den Stickstoffgehalt der Copolymere durchgeführt. Amin1 enthält 8,53 mass. % Stickstoff. Dementsprechend wurde in den Copolymeren ein Stickstoffgehalt im Bereich von 0 bis 8,53 mass. % gefunden.



M_1 / %	0,0	5,7	11,7	18,4	30,1	39,0	64,3	69,1	69,8	91,4	100,0
m_1 / %	0,0	6,0	13,0	22,3	29,8	42,6	62,7	67,8	65,4	90,3	100,0

Abb. 6.8: Copolymerisationsdiagramm für das System Amin1/Styrol mit Wertetabelle (bestimmt mittels Elementaranalyse).

Tab. 6.3: Tabelle erhaltener Copolymerisationsparameter, bestimmt mittels Elementaranalyse (zur Berechnung siehe Anlage).

Methode	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Fineman - Ross	0,86	0,88	0,77
Mayo - Lewis	0,85	0,89	0,76
Tüdös - Kelen	0,83	0,87	0,72

6.1.3.4 Copolymerisation – Zusammenfassung

Bei der Bestimmung der Copolymerzusammensetzungen mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie wurden in den Copolymeren höhere Amin1-Anteile gefunden als in den Monomermischungen ursprünglich eingesetzt wurden. Dies spiegelt sich auch in den erhaltenen Copolymerisationsparametern ($r_1 > r_2$) wider. Die Copolymerisationsdiagramme, die auf der Basis von IR-spektroskopischen und elementaranalytischen Untersuchungen der Copolymere erstellt wurden, zeigen fast idealen Verlauf. Bei elementaranalytischen Untersuchungen wurde neben diesem auch ein Wendepunkt bei $M_1 = 46\%$ gefunden. Allerdings wird bei der Elementaranalyse der Stickstoffgehalt häufig systematisch zu niedrig gefunden. Deshalb ist hier zu beachten, dass der elementaranalytisch erhaltene Copolymerisationsparameter r_1 möglicherweise auch hier zu niedrig gefunden wurde und durch entsprechende Korrektur sich dem mit der IR-Spektroskopie ermittelten r_1 -Wert annähert.

Da jede Methode mit anderen Fehlern behaftet ist, weichen die erhaltenen Copolymerisationsparameter deutlich voneinander ab. Trotzdem kann bei diesem System davon ausgegangen werden, dass keines der beiden Monomere bei der Polymerisation deutlich bevorzugt wird. Es handelt sich in diesem Fall um eine fast ideale Copolymerisation, was bei der Synthese von Copolymeren selten zu beobachten, jedoch sehr oft erwünscht ist. Beide Monomere werden während des gesamten Polymerisationsverlaufs mit gleicher Wahrscheinlichkeit in das Copolymer eingebaut. Dies hat zur Folge, dass eine gleichmäßige Verteilung beider Monomere über die ganze Polymerkette zu erwarten ist. Die Zusammensetzung der Copolymere ist damit umsatzunabhängig.

6.2 Radikalische Copolymerisation von Diazosulfonaten

Copolymerisation von Diazosulfonaten mit kommerziell erhältlichen Comonomeren (Styrol, MMA) wurde in Bezug auf ihre bedeutende Anwendung schon in mehreren Arbeiten von Nuyken et al.^[104,011] gründlich untersucht. Diazosulfonathaltige Polymere werden hauptsächlich durch radikalische Polymerisation hergestellt.

Die Copolymerisationsfähigkeit von Azo1 mit MMA wurde in einer Reihe von Polymerisationsexperimenten durch Variation der Monomierzusammensetzung untersucht. Da das Monomer Azo1 in Lösung thermisch stabil ist, konnten die Copolymerisationen in Lösung bei 70 °C durchgeführt werden. Als Lösemittel wurden Dioxan/Wassermischungen verwendet. Der Wasseranteil änderte sich nach Höhe des Azogehalts in der Monomermischung. In diesem Lösemittelsystem bleibt die Reaktionsmischung während der Polymerisation homogen. Zur Vermeidung von Photoreaktionen der Diazosulfonatgruppen

wurde unter Lichtausschluss gearbeitet. Als Initiator diente AIBN (Azobisisobutyronitril). Nach 17 Stunden Polymerisationszeit wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Polymere wurden in Methanol bzw. in Methanol/Wasser Mischung (1:1, vol.) gelöst und in Diethylether ausgefällt. Molmassen der Polymere wurden mittels GPC (Laufmittel DMAc) bestimmt. Die Copolymere wurden mit Ausbeuten bis zu 75 % erhalten.

Tab. 6.4: Ansätze und Ergebnisse der Copolymerisation von Azo1 mit MMA.

Azo1: MMA Monomerverhältnisse in der Monomermischung	NMR Copolymerzusammensetzung bestimmt mit ¹ H-NMR	M_n / gmol⁻¹ Bestimmt mittels GPC (DMAc)	PDI
3:1	2,25 :1	29500	1,54
2:1	1,83:1	37800	1,47
1:1	1:1,45	46100	1,59
1:2	1:2,18	54000	1,62
1:3	1:4,11	55000	2,10

Der Vergleich des Diazosulfonatgehalts in der Monomermischung mit dem im Polymer gefundenen zeigte, dass die Copolymerisation nicht ideal abläuft. Es wurden etwas höhere MMA-Gehalte im Polymer als in der Monomermischung gefunden, was auf eine höhere Reaktivität von Polymerradikalen gegenüber MMA hindeutet. Somit wird die Zusammensetzung der Copolymere naturgemäß vom Umsatz abhängig.

Mit steigendem Azogehalt nehmen die Molmassen etwas ab, was möglicherweise auf die Retardierungseffekte der Azogruppen zurückgeführt werden kann. Diazosulfonate sind unter bestimmten Bedingungen dazu in der Lage freie Radikale zu erzeugen, die während der Polymerisation die Polymerradikale terminieren können und damit das Wachstum der Polymerketten verhindern^[104]. Daneben beeinflussen die GPC-Ergebnisse auch Unterschiede zwischen dem hydrodynamischen Volumen des PMMA und des diazosulfonathaltigen Copolymers, m.a.W. PMMA ist kein ideales Kalibrierungspolymer.

Alle synthetisierten Diazosulfonate wurden zur Polymerisation unter den oben beschriebenen Bedingungen eingesetzt. Die Polymere von *meta*-substituierten (im Vergleich zu *para*-substituierten) Diazosulfonaten waren auch in weniger polaren Lösemitteln löslich (z.B. Methanol oder Ethanol), bei niedrigen Diazosulfonatgehalten auch in THF. Homopolymere

wurden nur mit den Monomeren Azo1 und Azo3 zugänglich. Bei dem Monomer Azo2 kam es während der Polymerisation sehr oft zur Zersetzung der Azogruppe. Darüber hinaus war das Copolymerisationsverhalten von Azo4 in mehreren Fällen nicht optimal, da niedrigere Umsätze im Vergleich zu Copolymerisationen mit den Monomeren Azo1 und Azo3 gefunden wurden. Deshalb wurden in weiteren Polymerisationen hauptsächlich Azo1 und Azo3 eingesetzt.

6.3 Co- und Terpolymerisation von Aminen mit diazosulfonat-haltigen Monomeren

Ein Hauptkriterium für die Polymerisation in Lösung ist die Löslichkeit der Monomere und des Initiators. Die synthetisierten Amine¹⁻³ sind in polaren Lösemitteln wie Methanol, Methanol-Toluol-Mischungen (von 2:1 bis 1:2, vol.), Dioxan und THF löslich. Andererseits zeigen diazosulfonathaltige Monomere eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser. Die Suche nach einem Lösemittel, das bei 65 °C beide Monomere gut löst, führte schließlich zur Verwendung von DMF oder DMSO. Wegen ihrer hohen Siedepunkte bringen diese beiden Lösemittel allerdings einige Nachteile bei der Aufarbeitung der Copolymerisationsansätze mit sich. Als Initiator wurde, genauso wie in vorangegangenen Experimenten, AIBN eingesetzt. Abhängig von den Copolymerzusammensetzungen fallen die synthetisierten Polymere in verschiedenen Lösemitteln aus. Als Fällungsmittel eignen sich bei niedrigeren Diazosulfonatgehalten vor allem Methanol oder Ethanol, bei höheren (> 20 %) Diethylether. Die synthetisierten Co- und Terpolymere sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Der Azogehalt der Polymere wurde von 5 bis 35 % variiert. Als weiteres Comonomer wurde in manchen Fällen Styrol eingesetzt, um die Eigenschaften der Terpolymere zu verbessern.

Tab. 6.5: Beispiele synthetisierter Co- und Terpolymere von Aminen1-3, Diazosulfonaten1-3 und Styrol (* eingesetzte Monomerverhältnisse, ** bestimmt mittels GPC, Laufmittel DMAc).

Pol	Amin / % *		Azo / %*		Styrol / %*	M _n g.mol ^{-1**}	PDI	Ausbeute / %
	1	2	1	2				
A	1	35	1	5	60	106 000	1,71	76
B	1	60	1	20	20	87 000	1,93	68
C	3	25	1	10	65	8 700	1,37	57
D	2	35	2	25	40	32 000	1,58	44
E	2	35	3	35	30	17 900	1,33	48
F	2	30	1	20	50	44 500	1,50	82
G	1	50	1	10	40	97 200	2,01	86
H	1	50	3	15	35	16 200	1,44	49
I	1	75	2	25	-	41 000	1,64	66
J	3	45	3	15	40	78 000	1,77	65
K	3	45	2	10	45	7 400	1,42	61
L	1	80	1	20	-	262 000	7,22	93
M	1	55	1	15	30	39 000	3,04	84
N	3	55	1	15	30	67 000	1,13	77
O	2	65	1	35	-	102 000	2,88	91

Trotz der unterschiedlichen Löslichkeitsprofile von Amininen, Diazosulfonaten und Styrol, konnte mit diesen Monomeren ein breites Spektrum von Co- oder Terpolymeren synthetisiert werden. Abhängig von der Monomer- und Initiatorkonzentration bildeten sich Polymere mit unterschiedlichen Molmassen. Die Co- bzw. Terpolymerzusammensetzungen wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt und zeigten Abweichungen von den eingesetzten Monomerverhältnissen von etwa 2-4 % für jedes Monomer. In manchen Fällen wurden Ausbeuten von nur rund 50 % erzielt. Der Hauptgrund für die zum Teil niedrigen Ausbeuten bestand in Problemen bei der Isolierung der Polymere.

6.4 Thermisch vernetzbare Polymere

Die synthetisierten Zielpolymere vernetzen unter Freisetzung von $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikalen. Zwar wurden die restlichen niedermolekularen Stoffe nach der Vernetzung ausgewaschen, dennoch kann die Gegenwart von einem möglichen Terminierungsprodukt des $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikals nicht ausgeschlossen werden. Genauso ist kaum zu erwarten, dass die Diazosulfonatgruppen während der Bestrahlung quantitativ zerfallen. Diese OLED-inkompatiblen anorganischen Stoffe können wichtige Lochtransporteigenschaften positiv oder negativ beeinflussen. Eine positive Wirkung könnte Ladungsdotierung, oder Stabilisierung der Radikalkationen durch SO_3^{2-} Ionen sein. Andererseits kann der Ladungstransport durch diese Stoffe verhindert werden.

Zum Vergleich wurden auch weitere vernetzbare Polymere synthetisiert, um diese positive oder negative Wirkung der Diazosulfonatereste abzuschätzen. Diese Polymere sollten möglichst nur aus organischen Gruppen gebildet werden und einfache Vernetzungsmöglichkeiten ohne Zusatzstoffe bieten.

Als sehr geeignetes Comonomer für diesen Zweck hat sich (3-Vinylphenylazo)-Methylmalonodinitril (weiter AzoT benannt) erwiesen, das neben einer polymerisierbaren Vinylgruppe auch eine thermisch und photochemisch instabile Azomethylmalonodinitril-Gruppe enthält. Die Azo-Gruppe dieses Monomers zersetzt sich thermisch unter Stickstoffentwicklung analog zu dem bekannten Azoinitiator AIBN^[112, 113]. Dabei werden Phenyl- und Methylmalodinitril- Radikale gebildet. Wenn dieses Monomer in ein Polymer eingebaut wird, können bei Erwärmung gebildete Phenylradikale miteinander kombinieren. Dabei wird ein unlösliches Polymernetzwerk gebildet.



Abb. 6.9: Monomer (AzoT) zur Herstellung der thermisch vernetzbaren Polymere, b) AIBN, Initiator für radikalische Polymerisation.

6.4.1 Copolymerisation von Amin1 mit AzoT

AzoT wurde schon als Comonomer in mehreren Arbeiten von Nuyken et al.^[112,113] besonders bei der Herstellung von Makroinitiatoren und hochverzweigten Copolymeren verwendet. Die literaturbekannten Copolymerisationen mit Styrol wurden meistens mit verschiedenen Redoxinitiatoren bei oder unter Raumtemperatur in einer Suspension durchgeführt. Unter solchen Bedingungen polymerisiert hauptsächlich die Vinylgruppe unter Erhaltung der thermisch empfindlichen Azogruppe. Das erhaltene Copolymer wurde in früheren Arbeiten als Makroinitiator bei höheren Temperaturen eingesetzt^[112].

Zuerst wurde versucht Amin1 mit AzoT analog zu bekannten Vorschriften in Rahmen einer Emulsionspolymerisation zu copolymerisieren. Da Amin1 ein Feststoff ist, wurden zunächst beide Monomere in geringen Mengen Toluol gelöst und dann in einer wässrigen Lösung mit Stabilisator ($C_{10}H_{21}SO_3Na$) und einem Redoxinitiatorsystem ($Na_2S_2O_5 + K_2S_2O_8$) bei Raumtemperatur zur Polymerisation gebracht. Dieses Verfahren hat sich auch nach Wiederholung der Ansätze als unbrauchbar erwiesen, da die Umsätze selbst niedrig waren und das Copolymer nur in geringen Mengen isoliert werden konnte.

Als nächstes wurde versucht, die Polymerisation in Lösung bei Raumtemperatur durchzuführen. Die Suche nach einem Initiator, der schon bei Raumtemperatur radikalische Polymerisation in einem organischen Lösemittel starten kann, führte zur Verwendung von Benzoylperoxid mit Dimethylanilin^[114, 115]. Mit diesem Initiator-System wurde Amin1 mit AzoT in THF bei Raumtemperatur polymerisiert. Hier wurden ebenfalls nach 48 Stunden nur niedrige Umsätze erhalten.

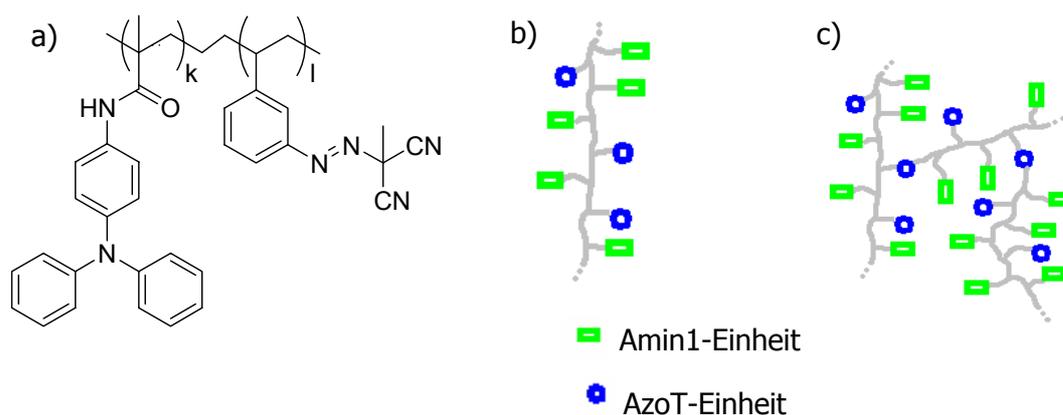


Abb. 6.10: Synthetisierte thermisch vernetzbare Copolymere von Amin1 und AzoT a) bei Raumtemperatur, b) bei Raumtemperatur (schematisch), c) bei 80 °C (schematisch).

Nachdem die Polymerisation bei Raumtemperatur kein annehmbares Ergebnis gebracht hat, musste zu höheren Temperaturen übergegangen werden. AzoT enthält eine thermisch empfindliche Azogruppe, die durch ihren Zerfall eine radikalische Polymerisation auslösen kann. Bei gleichzeitigem Einsatz von AzoT als Comonomer und Initiator, wurden abhängig von dem Monomerverhältnis mehr oder weniger verzweigte Polymere erhalten. Die Zerfallskinetik vom AzoT wurde schon von Nuyken et al. bestimmt^[112, 113]. Somit konnten die optimale Zeit und Temperatur der Polymerisation berechnet werden, wobei vor allem darauf geachtet werden musste, dass das erhaltene Polymer löslich bleibt und genug von den aktiven Azogruppen enthält.

Tab. 6.6: Halbwertszeiten für AzoT bei verschiedenen Temperaturen^[112, 113].

T / °C	t _{1/2} / h
80	5.4
85	2.9
94	1.0

Das Verhalten dieses Systems wurde näher untersucht, wobei die Monomere bei verschiedenen Verhältnissen bei 80 °C in THF zu einer Polymerisation eingesetzt wurden (Tab. 6.7).

Tab. 6.7: Eingesetzte Monomerverhältnisse zur Copolymerisation (* gemeinsame Konzentration von beiden Monomeren in THF (mol/L), ** Ansatz mit zusätzlichem Initiator AIBN (5 mol. %)).

Amin1 : AzoT	Konz. in THF*
1:1	0,65
3:1	0,65
3:1	1,30
5:1	1,30
5:1**	1,30

Alle Ansätze wurden nach 30, 60, 120 und 300 Minuten auf PDI, Molmasse und relative Ausbeute hin untersucht. Die PDI-Verteilungen und Molmassen wurden mittels GPC (Laufmittel Chloroform, RI-Detektor) bestimmt. Allerdings handelt es sich in diesem Fall um

verzweigte Polymere, so dass die aus der GPC erhaltenen Molmassen nur proportionale Werte darstellen, da mit linearem Polystyrolstandards kalibriert wurde. Verzweigte Polymere weisen in der Regel einen kleineren hydrodynamischen Durchmesser als lineare Polymere gleicher Molmassen auf. Aus diesem Grund werden für verzweigte Polymere mit einer GPC-Methode immer zu niedrige Molmassen bestimmt.

Abb. 6.11: Polymerisation von Amin1 mit AzoT, Molmasse / Zeit- Kurve für verschiedene Ansätze (siehe Tab. 6.7), bei 80 °C in THF.

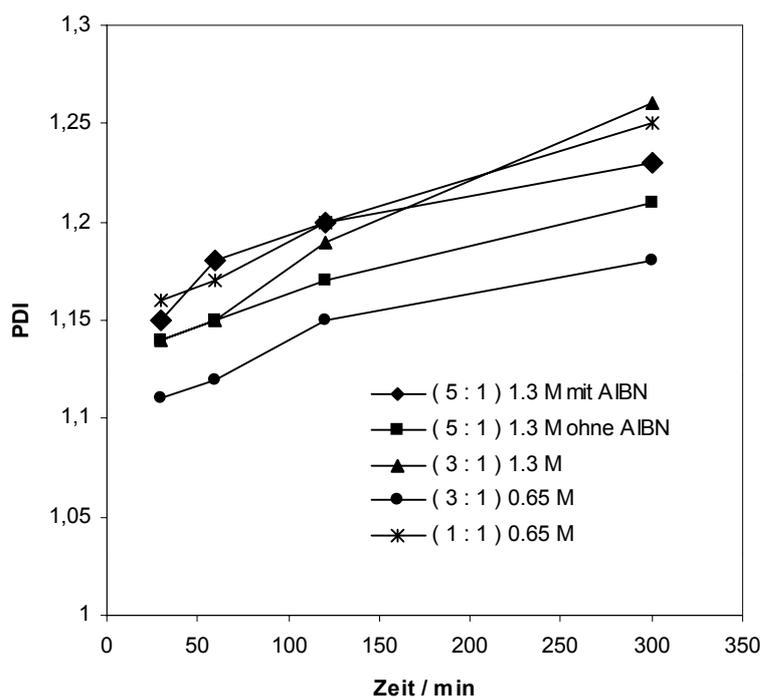


Abb. 6.12: Polymerisation von Amin1 mit AzoT, PDI / Zeit- Kurve für verschiedene Ansätze (siehe Tab. 6.7), bei 80 °C in THF.

Die Molmassen aus allen Ansätzen befinden sich im Bereich von $2,3 \cdot 10^3$ bis $3,7 \cdot 10^3$ gmol^{-1} . Diese kleinen Werte werden durch die hohe Initiatorkonzentration verursacht. Trotz kleiner Molmassen konnten die Polymere in Methanol/Diethylether Mischung ausgefällt und weiter bearbeitet werden. Für spätere Anwendung dieser Polymere ist es wichtig, dass die Polymere trotz niedrigen Molmassen ausreichen vernetzbaren Gruppen erhalten.

Der Einfluss der Monomerkonzentration auf die Molmassen und Molmassenverteilung wurde bei einem Monomerverhältnis von 3:1 (Amin1:AzoT) untersucht. Wenn die Polymerisation in einer verdünnten (gemeinsame Konzentration von beiden Monomeren 0.65 M) Lösung durchgeführt wurde, wurden etwas höhere Molmassen und niedrigere PDI gefunden als bei einer konzentrierteren Lösung. Das wäre für eine typische radikalische Polymerisation ein unerwartetes Ergebnis, allerdings steigt in diesem Fall proportional zur Monomerkonzentration auch die Initiatorkonzentration, was eine Erniedrigung der Molmassen bewirkt. Diesen Trend bestätigt auch der Vergleich von 3:1 bzw. 5:1 Ansätzen, wobei sich bei dem Ansatz von 5:1 (niedrigere Konzentration von AzoT) höhere Molmassen ergeben. Dies erklärt auch die kleinen Molmassen bei dem 1:1 (Amin1:AzoT) -Ansatz.

Ein zusätzlicher Initiator hat keine Wirkung auf die Molmassenwerte, weil die Mehrzahl der Radikale bei dieser Temperatur vom AzoT gebildet wurde (AzoT-Konzentration war deutlich höher als AIBN-Konzentration). Das bestätigt der fast identische Verlauf der Molmassen-PDI / Zeit-Kurven für die Ansätze mit und ohne AIBN.

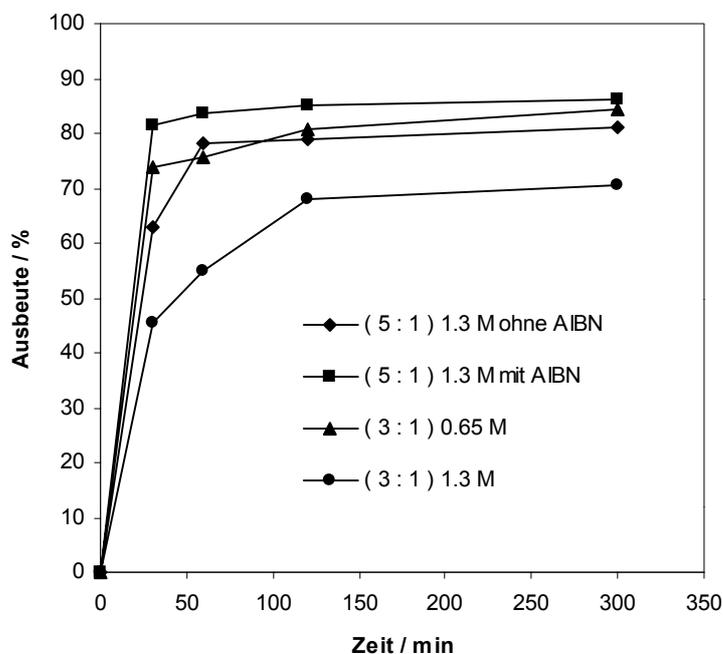


Abb. 6.13: Polymerisation von Amin1 mit AzoT, Ausbeute / Zeit- Kurve für verschiedene Ansätze (siehe Tab. 6.7), bei 80 °C in THF.

Die Ausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt und erreichten schon bei niedrigen Polymerisationszeiten hohe Werte. Niedrige Polymerisationszeiten sind auch für weitere Anwendungen solcher Polymere sehr vorteilhaft, weil man noch hinreichende Mengen thermisch vernetzbarer Gruppen im Polymer erhält.

Mit diesen Polymeren wurden durch spin-coating (Lösemittel THF) Schichten auf Glaträger aufgetragen und diese für ca. 40 Sekunden geheizt. Die erreichte Vernetzung wurde durch die Unlöslichkeit der ganzen Polymerschicht nachgewiesen. Für den Einsatz in den OLED wurde dann ein Polymer mit einem Monomerverhältniss 5:1 (Amin1:AzoT) gewählt, da dann die OLED-Funktionalitätskonzentration am höchsten ist.

7 UV-vis Untersuchungen an Modellverbindungen

In Kap. 3.1 wurde ein vorläufiger Reaktionsmechanismus zur photolytischen Zersetzung der Diazosulfonate aufgestellt. Die Überlagerung von mehreren Mechanismen, teils ionischer teils radikalischer Natur, macht die Ermittlung von Zwischen- und Endprodukten schwierig. Die UV-vis Spektroskopie ist in diesem Fall ein besonders geeignetes Mittel zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes, da hier die direkte Proportionalität von Absorption und Konzentration gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes gegeben ist.

Sämtliche Photolysereaktionen in Lösung wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als UV-Lichtquelle diente eine Quecksilber-Xenon-Hochdrucklampe, deren Emissionsspektrum im Bereich von 280 nm bis 550 nm liegt. Die Proben wurden jeweils eine definierte Zeit bestrahlt, dann sofort in das UV-vis Spektrometer gegeben und vermessen, und anschließend weiter bestrahlt. Die gesamte Bestrahlungszeit beträgt 2 Minuten.

7.1 Photolyse von Diazosulfonaten in wässriger Lösung

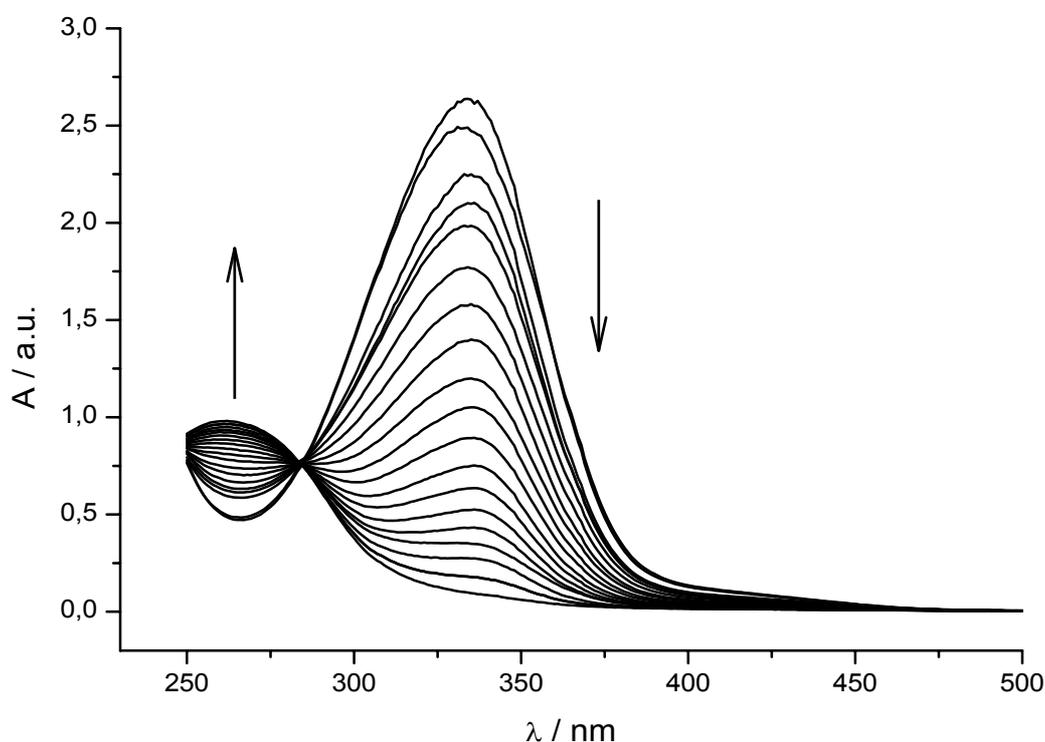


Abb. 7.1: UV-vis Spektren, aufgenommen bei der Photolyse von Azo1, 5 s zeitliche Abstände zwischen den Messungen.

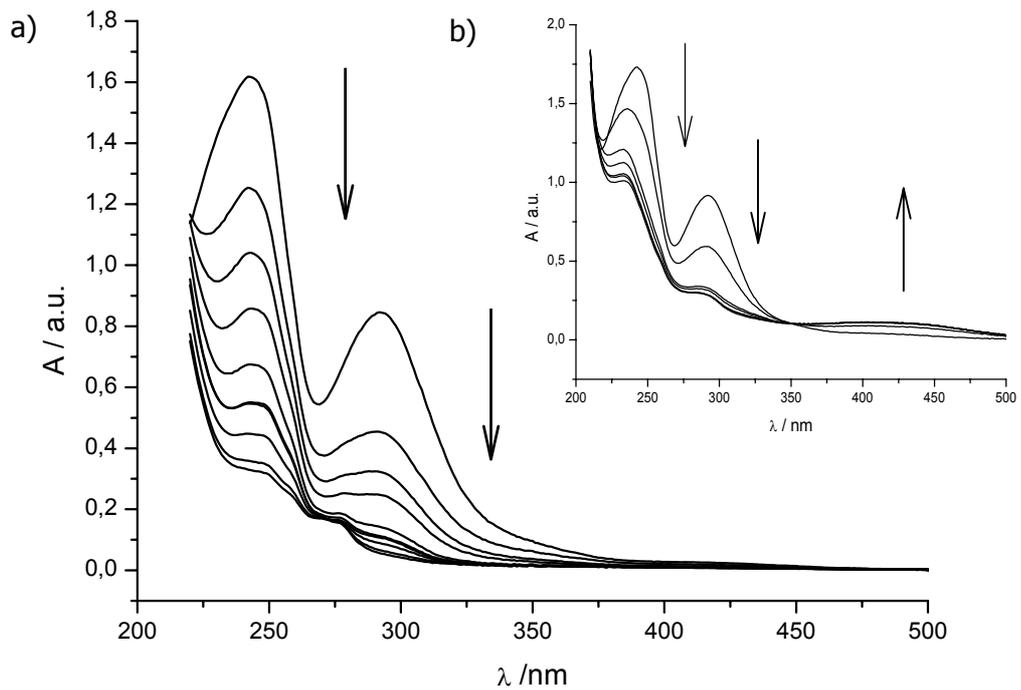


Abb. 7.2: UV-vis Spektren, aufgenommen bei der Photolyse von Azo2 a) wässrige Lösung, b) wässrige Lösung Azo1:NaOH (1:20), 10 s zeitliche Abstände zwischen den Messungen.

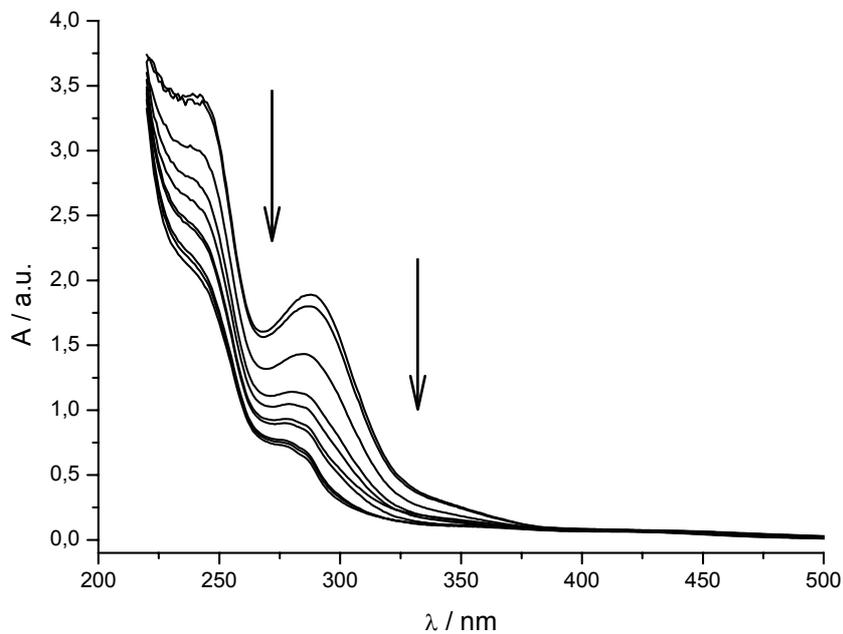


Abb. 7.3: UV-vis Spektren, aufgenommen bei der Photolyse von Azo3 in Wasser, 10 s zeitliche Abstände zwischen den Messungen.

Mögliche Reaktionswege der Zersetzung sind in der Abb. 7.4 dargestellt. Die Experimente ergaben eine deutliche Abhängigkeit des Verlaufes der UV-vis Kurven von der Substitution am Phenylring. Im Fall Azo1, einem *para*-substituierten Diazosulfonat, läuft eine klare Photoreaktion ohne Zwischenprodukt ab, die durch einen isosbestischen Punkt bei 284 nm charakterisiert ist. Es handelt sich vermutlich um eine schnelle direkte Phenolbildung an der Position der Diazosulfonatgruppe. Die Spektren beider *meta*-Derivate sind sehr ähnlich, mit Absorptionsmaxima bei 244 nm und 293 nm für Azo2 und 245 nm und 288 nm für Azo3. Alle diese Signale verlieren während der Bestrahlung an Intensität. Bei der Photolyse von Azo2 in einer basischen Lösung entsteht ein Produkt mit der Absorption bei 420 nm, wobei sich auch ein isosbestischer Punkt bei 349 nm zeigt. Das könnte der Bildung eines Azofarbstoffes entsprechen.

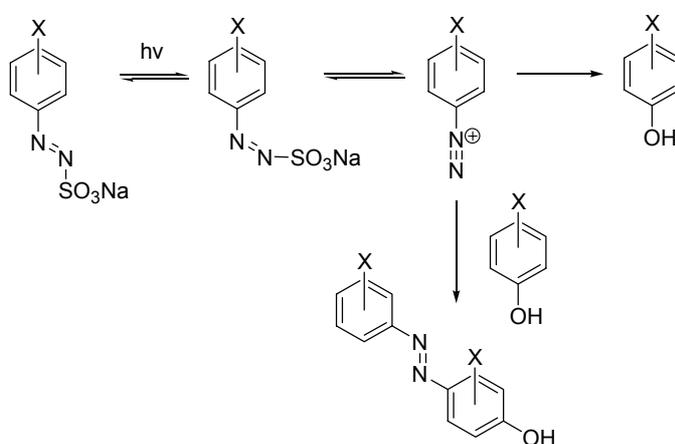


Abb. 7.4: Photolyse eines Diazosulfonates mit möglicher Azofarbstoffbildung.

Azo3 zerfällt wesentlich langsamer als das strukturell verwandte Azo1. Ein möglicher Grund liegt in der *meta*-Stellung der Diazosulfonatgruppe zum Amid-Rest. Bei der Umlagerung in die *cis*-Konfiguration nähert sich der Diazosulfonatrest der Amidgruppe so sehr an, dass deren freie Rotation stark eingeschränkt ist, und es muss mehr Energie zugeführt werden, um einen Azoverfall zu initiieren^[111].

Da das Emissionsmaximum der verwendeten Lichtquelle im Bereich von 350 nm liegt, wurde die Photolysegeschwindigkeit für Azo1 deutlich höher als bei Azo2 und Azo3, die nicht bei deren Absorptionsmaxima bestrahlt wurden. Daher wurden für den Vergleich dieser Modellverbindungen keine genauen kinetischen Messungen durchgeführt.

7.2 Photolyse von Aminen 4-5 in wässriger Lösung

Das UV-vis Spektrum von Amin4 in wässriger Lösung zeigt zwei typische Absorptionsmaxima: das der Triphenylamin-Einheit bei 303 nm und das der

Diazosulfonatgruppe bei 448 nm. Ein neues breites Signal erscheint bei ca. 780 nm und wurde, wie später erklärt, den bei der Photolyse entstandenen Zwischenprodukten zugeordnet. Das Auftreten dieses Signals vor der Photolyse konnte schon durch Tageslicht verursacht werden. Bei der Bestrahlung dieser Verbindung nimmt das Diazosulfonat-Signal ab, während sich die Intensität des Triphenylaminsignals nur geringfügig ändert.

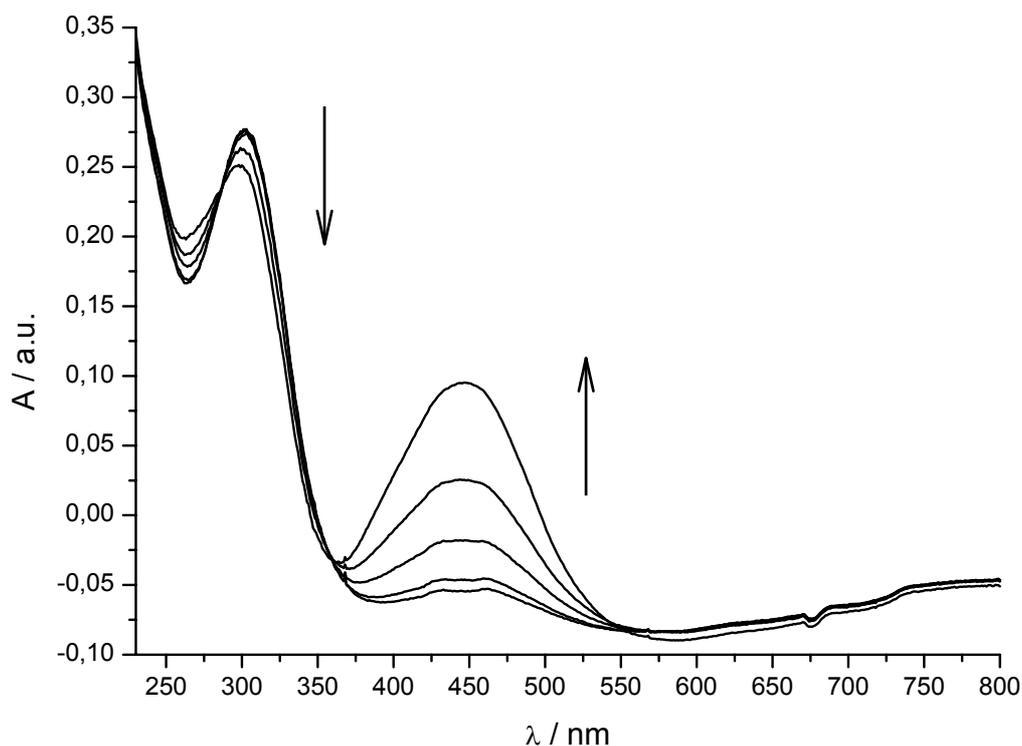


Abb. 7.5: Photolyse von Amin4 in wässriger Lösung, 5 s zeitliche Abstände zwischen den Messungen.

Eine sehr interessante Reihe von UV-vis Spektren wurde bei der Photolyse von Amin5 aufgenommen (Abb. 7.6). Ein erstes aufgenommenes Spektrum der noch unbestrahlten Verbindung zeigt, ähnlich wie bei dem vorigen Amin 4 ein Absorptionsmaximum bei 269 nm, das dem Triphenylaminteil des Moleküls zugeordnet werden kann. Die Blauverschiebung dieses Signals kann mit der elektronenziehenden Wirkung der Diazosulfonatgruppen in allen *para*-Positionen erklärt werden. Ein sehr intensives Signal, das auf eine hohe Elektronendichte an der Diazosulfonatgruppe hinweist, tritt bei 456 nm auf. Während der Photolyse sinkt seine Intensität bis auf Null. Bei dem Zerfall der Diazosulfonatgruppe ändert sich auch die Elektronenverteilung am Triphenylamin, was eine Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 295 nm bewirkt. Neben diesen erwarteten Änderungen im

Spektrum entsteht bei der Bestrahlung auch eine Absorptionsbande mit zwei Maxima bei 660 nm und bei 743 nm. Da Diazosulfonate ionisch, aber auch radikalisch zerfallen können, bietet sich hier folgende Erklärung an. Das bei dem radikalischen Diazozerfall gebildete Radikal in *para*-Stellung des Amin 5 kann vom Stickstoff des Triphenylamin ein Radikal abstrahieren, wobei sich ein Triphenylamin-Radikalkation bildet. Dieses kann mit SO_3^{2-} Ionen kurz stabilisiert und mittels UV-vis Spektroskopie beobachtet werden. Bei der Bestrahlung eines Polymers, das Triphenylamin-Einheiten genauso wie Diazosulfonatgruppen in der Seitenkette enthält, werden keine Signale dieser Art beobachtet. Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, dass Radikalkationen von Triphenylaminen eine intensiv grüne Farbe aufweisen und die absorbierte Strahlung im roten Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums liegt.

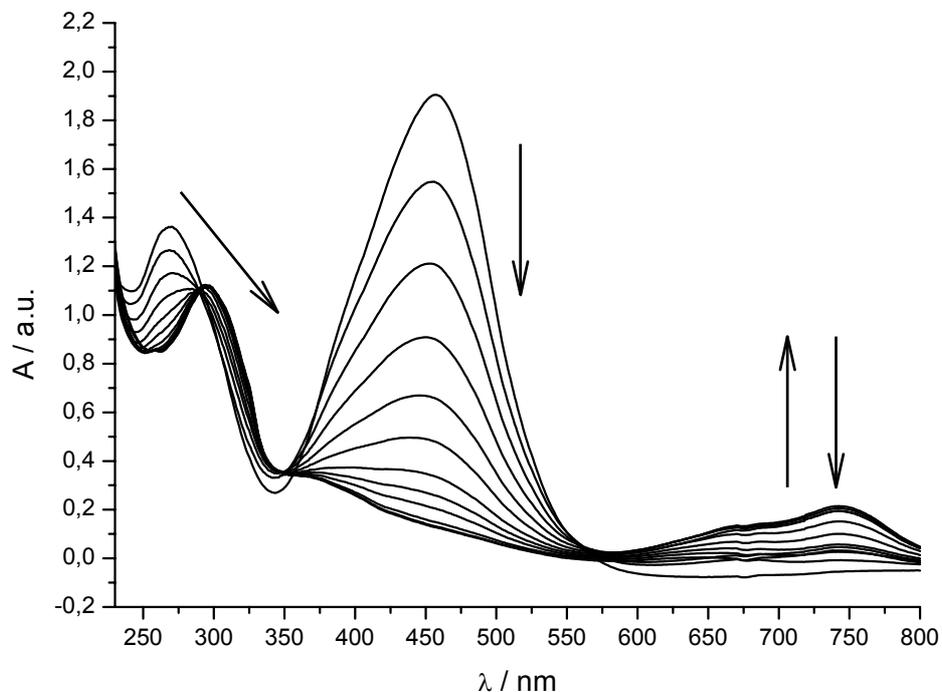


Abb. 7.6: Photolyse von Amin5 in wässriger Lösung, 2 s zeitliche Abstände zwischen den Messungen.

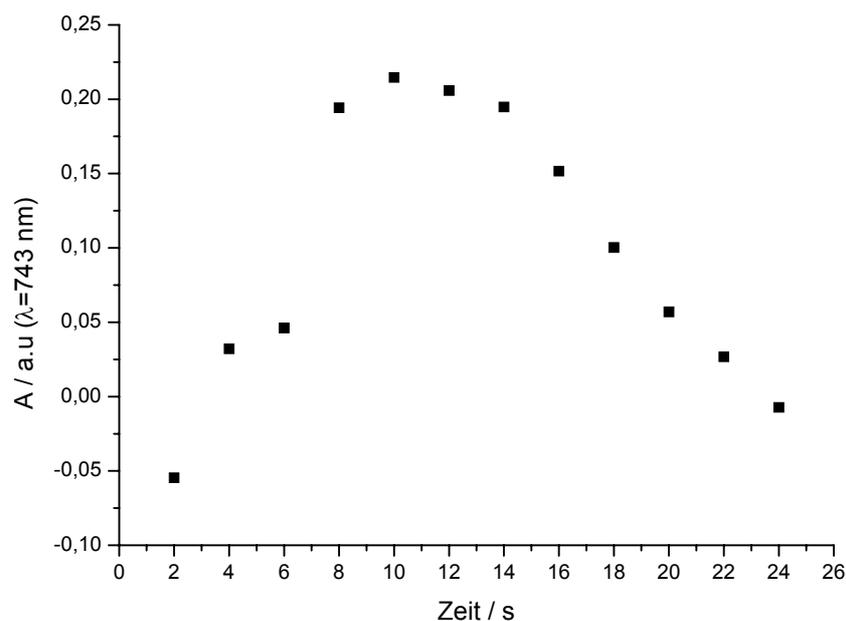


Abb. 7.7: Detailauftragung der Absorption bei 743 nm gegen die Zeit (Bildung und Abnahme des Nebenprodukts).

7.3 Uv-vis- Spektroskopie von Aminen

Die Absorptionseigenschaften der in die Diode eingebauten Materialien sind von großer Bedeutung für die Anwendung in OLEDs. Eine Eigenabsorption des Lichtes, das in der organischen LED entsteht, würde die Diodenhelligkeit drastisch vermindern und weiterhin eine Aufheizung der Diode und Photodegradationsmechanismen fördern. Das Absorptionsspektrum kann außerdem herangezogen werden, um die Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Energie eines Materials abzuschätzen. Angesichts der Tatsache, dass Triarylamine nur selten als Emitter in OLEDs eingesetzt werden, sind ihre Fluoreszenzspektren eher von geringer Bedeutung.

Die UV-vis Spektren der Amine 1-3 in THF sind in der Abb. 7.8 dargestellt. Abhängig vom Umfang des π -Systems verschiebt sich das Absorptionsmaximum. Amin1 mit nur drei Phenylringen zeigt eine Absorptionsbande bei 312 nm, Amin3 mit fünf Phenylringen bei 323 nm und Amin3 als Dimer von Amin1 mit sechs Phenylringen zeigt zwei Maxima bei 312 nm und 348 nm.

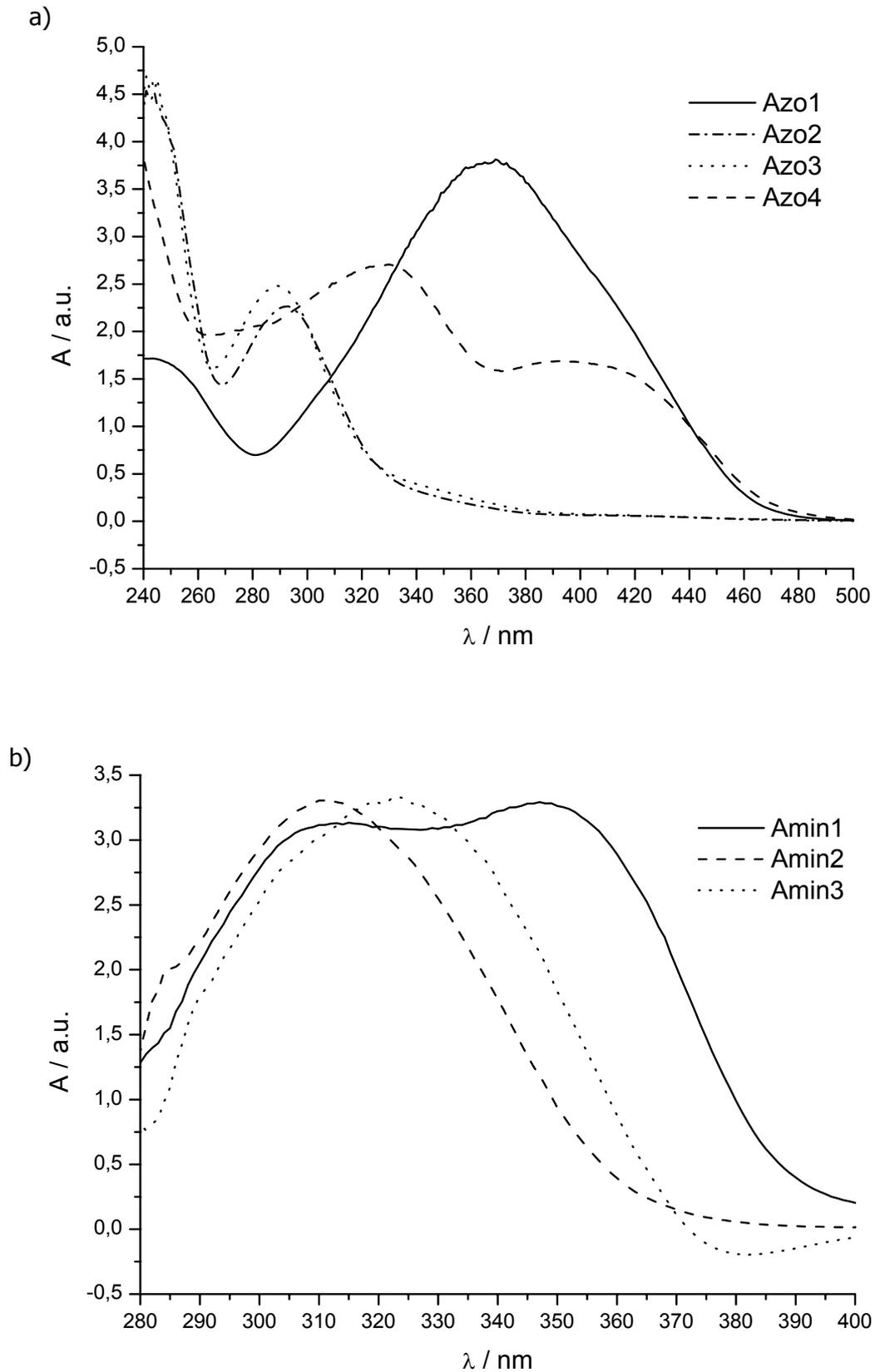


Abb. 7.8: UV-vis Spektren a) der synthetisierten Azos1-4 in Wasser; b) der synthetisierten Amine1-3 in THF.

Die Absorption der Amine bestimmt auch den Einsatz der Diazosulfonate als Comonomere in der Polymerisation. Um effektive Vernetzung des erhaltenen Polymers zu erreichen, wurden die Paare Amin-Azo so gewählt, dass die Amine mit ihren eigenen Absorptionen nicht mit den Diazosulfonaten konkurrieren. Damit kann die Diazosulfonatgruppe während der Bestrahlung ungelöst das für den Zerfall nötige Spektrum absorbieren und schnell zerfallen. In dieser Hinsicht erweist sich Azo1 als sehr geeignet für die Copolymerisation mit Amin1 und Amin2, Azo2 und Azo3 sind hingegen einsetzbar für Amin3.

7.4 UV-vis Spektroskopie von Copolymeren in Lösung

Die aufgenommenen UV-vis Spektren von Copolymeren können im Prinzip als Summen von Spektren der einzelnen Monomeren beschrieben werden. Hier wurden keine unerwarteten Signale beobachtet, die Aussagen über Wechselwirkungen der Amine mit den Diazosulfonaten Aussage erlauben würden. Ein Beispielspektrum ist in Abb. 7.9 dargestellt.

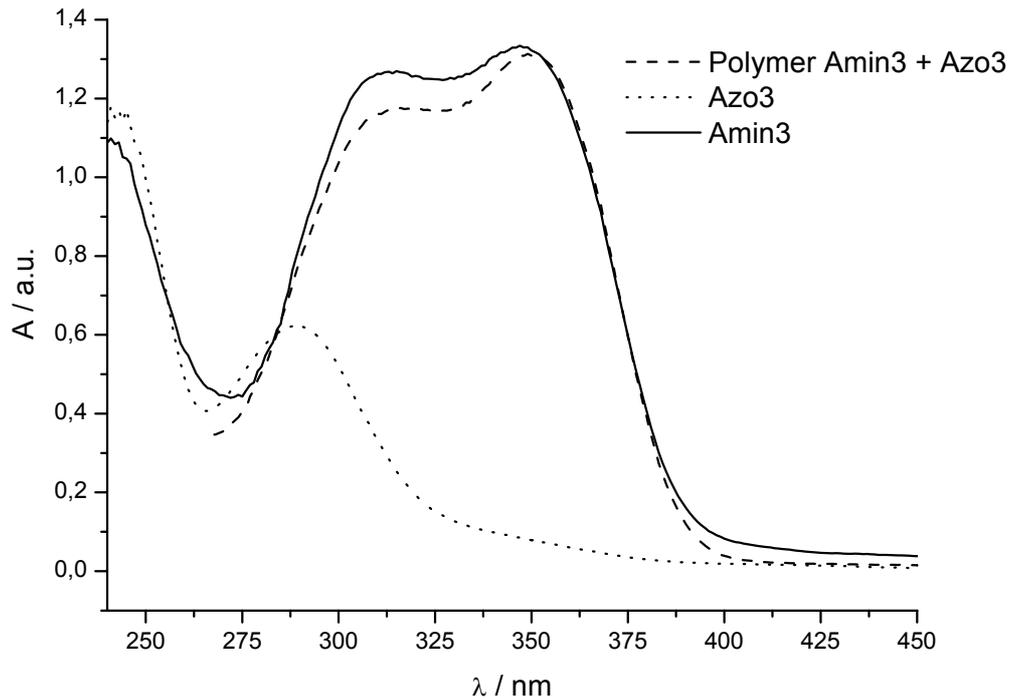


Abb. 7.9: UV-vis Spektren von Amin3 (in THF), Azo3 (in Wasser) und einem Polymer aus Amin3 und Azo3 (in Wasser).

7.5 UV-vis Spektroskopie von Copolymeren als Film auf ITO

Ausgewählte Polymere wurden durch spin-coating auf ITO aufgetragen und ihre UV-vis Spektren gemessen. Im nächsten Schritt wurden diese Schichten mit einer UV-Lichtquelle für 1 Minute bestrahlt. Diese vernetzten Polymerschichten wurden mit einem geeigneten Lösemittel gewaschen, um die unvernetzten Reste zu entfernen. Dann wurden wieder UV-vis Spektren gemessen. Diese Methode dient dazu, quantitative Aussagen über die erreichte Vernetzung machen zu können. Dazu wurde die Absorption von Amin-Gruppen vor und nach der Vernetzung verglichen.

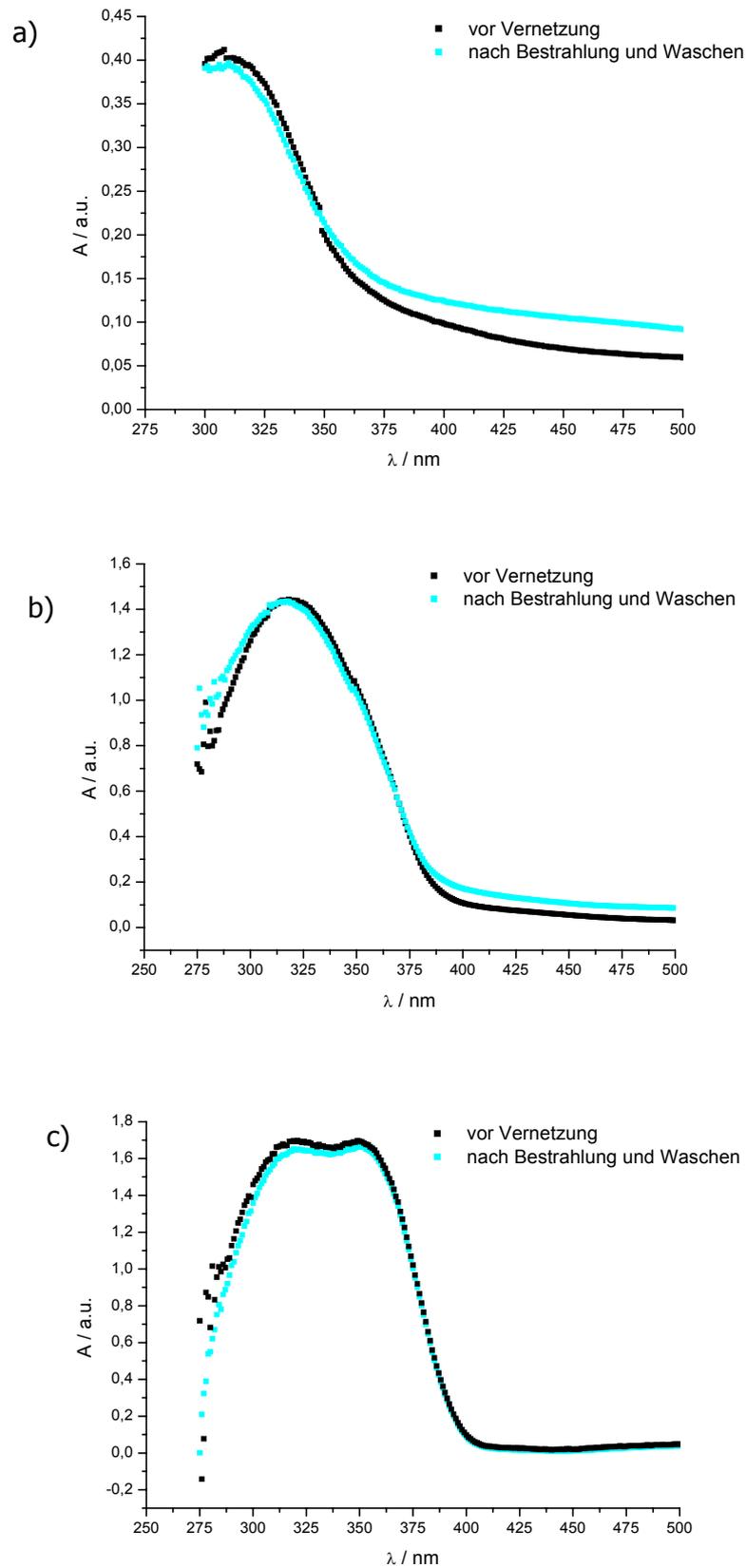


Abb. 7.10: UV-vis Spektren von Polymeren auf ITO, a) Polymer Amin1+Azo1, b) Polymer Amin2 + Azo1, c) Polymer Amin3 + Azo3, vor Vernetzung und nach Bestrahlung und Waschen.

Es wurde das Vernetzungsverhalten von mehreren Polymeren untersucht. Die besten Ergebnisse ergaben sich, wie schon in dem Kap. 7.3 vermutet, für Polymere, die aus Diazosulfonaten und Aminen mit unterschiedlichen Absorptionsmaxima bestehen. Hier kann auf Grund der UV-Absorptionen (Abb. 7.10) der Amine hundertprozentige Vernetzung der Polymere erwartet werden. Eine sehr wichtige Rolle spielt natürlich auch die Molmasse der Polymere, da bei niedrigen Molmassen (unter $10\,000\text{ g mol}^{-1}$) die Vernetzung fast nie erfolgreich war. In allen Fällen zeigten sich nur Polymere mit einem Azogehalt über 10 % als vernetzbar.

8 Untersuchungen mittels EPR Spektroskopie

Wie schon beschrieben, werden bei der Bestrahlung eines diazosulfonhaltigen Polymers Phenyl- und $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikale gebildet. Die Phenylradikale sind für die Vernetzung des Polymers verantwortlich, aber die Terminierung von $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikalen ist bis jetzt nicht ausreichend aufgeklärt. In Gegenwart von Triphenylaminen bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Hier können $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikale sowohl mit Luftsauerstoff terminieren als auch unerwünscht die Amine angreifen. Dieser Prozess wurde, um den ganzen Reaktionsverlauf besser zu verstehen und damit die unerwünschten Reaktionen ausschließen zu können, näher untersucht. Eine sehr hilfreiche Methode zur Erfassung und Charakterisierung von Radikalen ist die EPR-Spektroskopie. Sie ist durch relativ hohe Empfindlichkeit gekennzeichnet und liefert detaillierte Informationen über die Struktur der untersuchten Radikale. Die EPR-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Andrej Staško am Lehrstuhl für Physikalische Chemie, STU Bratislava, Slowakei durchgeführt.

8.1 Elektronen-Paramagnetische Resonanz (EPR)

Die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR), auch Elektronenspinresonanz (ESR) genannt, dient der Untersuchung von Molekülen, die ungepaarte Elektronen enthalten. Dabei wird die Feldstärke gemessen, bei der die Elektronen in Resonanz mit einer monochromatischen Strahlung treten. Auf Moleküle, deren Spins gepaart sind, spricht die EPR nicht an. Die Erzeugung der Radikale ist auch durch Bestrahlung mit UV-Licht möglich. Die Energieniveaus der Elektronenspins in einem äußeren, zeitlich konstanten und homogenen Magnetfeld B_0 sind gegeben durch

$$E_{m_s} = g_e \mu_B m_s B, m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Wobei μ_B als Bohrsches Magneton und g_e als g-Faktor des freien Elektrons angegeben wird. In der EPR schreibt man üblicherweise $g = (1-\sigma)g_e$ und bezeichnet g als den g-Wert des Radikals. Wie weit der g-Wert von $g_e = 2,0023$ abweicht, hängt von der Fähigkeit des Radikals ab, lokale Ströme zu induzieren; der Zahlenwert liefert deshalb gewisse Informationen über die elektronische Struktur des Radikals. Die Gleichung 8.1 hat folgende wichtige Bedeutung:

Besitzt das betrachtete Radikalmolekül in seinem Grundzustand ohne Magnetfeld die Energie E_0 , so spaltet sich diese Energie in einem äußeren Magnetfeld B_0 gemäß den beiden erlaubten magnetischen Spinquantenzahlen $m_s = \pm \frac{1}{2}$ in zwei Energieterme auf. Dabei nimmt die

Energie eines α -Elektrons mit $m_s = +1/2$ zu und die eines β -Elektrons mit $m_s = -1/2$ ab, wie es schematisch in Abb. 8.1 gezeigt ist.

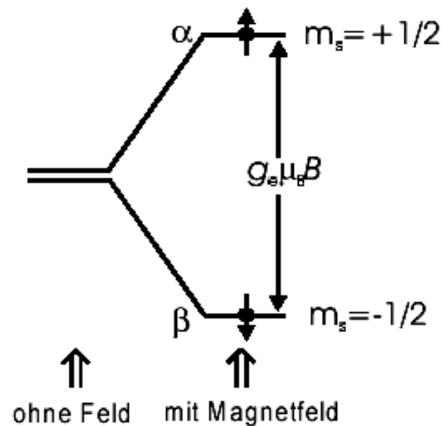


Abb. 8.1: Die Niveaus der Elektronenspins in einem Magnetfeld.

Der Abstand der beiden Energieniveaus ergibt sich zu

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B. \quad \text{Gl. 8.2}$$

Die Größe der Aufspaltung ist also proportional dem von außen angelegten Magnetfeld B_0 . Wird die Energiedifferenz zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Energietermen in Form von elektromagnetischen Lichtquanten

$$h\nu = g_e \mu_B B \quad \text{Gl. 8.3}$$

eingestrahlt, so werden magnetische Dipolübergänge zwischen den m_s -Termen induziert. Damit ist die grundlegende Gleichung für Elektronenresonanz gefunden. Ist die Resonanzbedingung erfüllt, so findet eine starke Strahlungsabsorption statt.

Laut der Resonanzbedingung gibt es zwei Möglichkeiten zur Konstruktion des EPR-Spektrometers. Entweder kann das magnetische Feld B_0 bei konstanter Frequenz ν variiert werden oder das magnetische Feld B_0 bei wechselnder Frequenz ν konstant gehalten werden. Aus experimentellen Gründen wird bei den EPR-Untersuchungen die Frequenz konstant gehalten und das magnetische Feld variiert. Die meisten EPR-Spektrometer arbeiten mit einem sogenannten Klystronsender (Frequenzgenerator) im X-Band (UHF-Feld), d.h. mit einer Frequenz von ca. 10 GHz, entsprechend einer Wellenlänge von 3 cm. Das B_0 -Feld, das in einem Bereich um 0,3 T variiert werden kann, wird gewöhnlich von einem Elektromagneten erzeugt. Die ungewöhnliche Form des Spektrums kommt durch die

Detektor-Methode zustande: es wird die erste Ableitung des Absorptionssignals aufgezeichnet (Abb. 8.2).

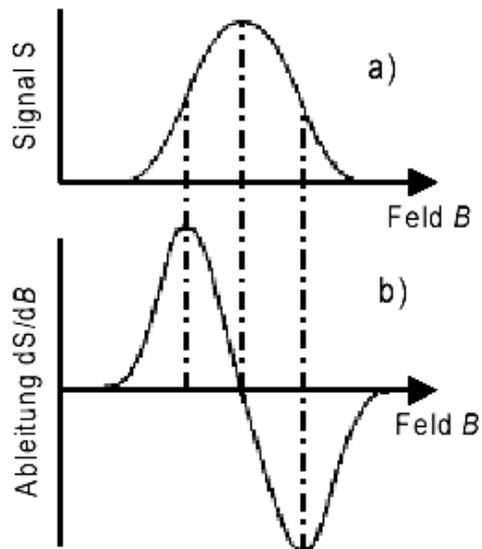


Abb. 8.2: Die erste Ableitung der Absorption nach der Feldstärke. In a) ist die Absorption, in b) für jeden Punkt ihre Ableitung angegeben.

Der wichtigste Aspekt der paramagnetischen Elektronenresonanz ist die Hyperfeinstruktur. Darunter versteht man die magnetische Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten der Atomkerne, wobei sich die einzelnen Resonanzlinien in mehrere Komponenten aufspalten. Enthält das Radikal ein Stickstoffatom (mit $I = 1$), so wird das Spektrum in drei Linien gleicher Intensität aufgespalten, weil der ^{14}N -Kern drei erlaubte Spin-Orientierungen hat und jede dieser Orientierungen von einem Drittel der Radikale einer Probe besetzt wird. Allgemein führt ein Kern mit dem Spin I zu einer Aufspaltung des EPR-Spektrums in $2I+1$ Hyperfeinstruktur-Linien gleicher Intensität. Enthält ein Radikal mehrere magnetische Kerne, so tragen alle diese Kerne zur Hyperfeinstruktur bei. So sind bei einem Radikal mit n äquivalenten Protonen $n+1$ Hyperfeinstruktur-Linien mit einer Intensitätsverteilung zu beobachten, die durch das Pascal'sche Dreieck bestimmt ist.

8.1.1 Spintrap – Experimente

Die entstehenden Radikale weisen sehr oft eine sehr niedrige Lebensdauer auf, schnell unterliegen sie nachfolgenden Reaktionen, was ihre Detektion mittels EPR Spektroskopie

behindert. Eine indirekte Methode zum Abfangen der Radikale ist der Einsatz des Spintraps unter Bildung eines stabilisierten Radikals.

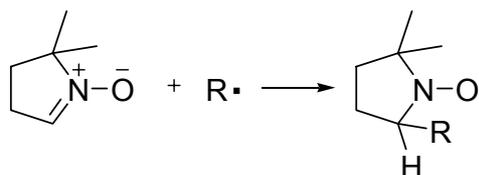


Abb. 8.3: Verwendeter Spintrap DMPO und seine Reaktion mit einem Radikal.

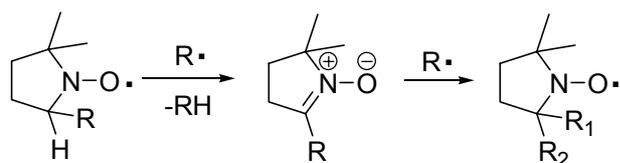


Abb. 8.4: Nitron-Nitroxyl-Radikal-Cyclus.

Der Spintrap DMPO (5,5-Dimethylpyrrolin-1-oxid) hat den Vorteil, dass er sowohl selbst als auch seine Addukte thermisch und photochemisch relativ stabil sind. Nachteilig ist, dass man nur Sekundärinformationen über die Struktur der eingefangenen Radikale erhält, da das Zentrum des ungepaarten Elektrons von dem addierten Radikal zu weit entfernt ist. Man gewinnt aus solchen Experimenten als typische EPR Parameter die Stickstoff- und Wasserstoffaufspaltungskonstante (a_N und a_H) und, falls das Radikal an einen Kern angelagert wird, dessen Spinquantenzahl von 0 verschieden ist, kann man auch den Beitrag dieses Kerns zur Hyperfeinstruktur des Spektrums erkennen.

Sehr oft werden bei EPR-Untersuchungen Verbindungen in der Form stabiler Radikale verwendet, hauptsächlich bei der Untersuchung der Radikal-Fänger-Eigenschaften vom System. In Rahmen dieser Arbeit wurde TEMPO (Abb. 8.5) zu dem untersuchten System zugesetzt, um Radikalkonzentrationen bestimmen zu können.

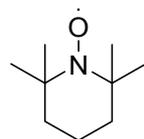


Abb. 8.5: Spintrap TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl).

8.2 Experimentelle Ergebnisse

8.2.1 EPR Untersuchungen an den Diazosulfonaten

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gesättigten Lösungen der Modellverbindungen in DMSO wurden innerhalb des EPR-Spektrometers bestrahlt und gleichzeitig vermessen. Um den Einfluss des Luftsauerstoffs zu verhindern, wurden die Lösungen mit Argon gesättigt.

Vor dem Beginn der Bestrahlung einer gesättigten Lösung von Azo1 in DMSO sind keine Radikale zu finden. Nach ein paar Minuten der Bestrahlung entstand ein Singulett, das zu einem $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikal zugeordnet werden kann. Seine zunehmende Intensität weist auf die Terminierung des Radikals mit dem restlichen Sauerstoff in der Lösung hin. Wird die Bestrahlung unterbrochen, verschwindet das Signal des $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikals wie es in der Abb. 8.6b dargestellt ist. Die Intensität deutet auf sehr niedrige Radikalkonzentrationen hin. Um diese Konzentration bestimmen zu können, wurde zu diesem System TEMPO in einer bekannten Konzentration zugesetzt und die Integrale der Signale von TEMPO und dem gemessenen Radikal miteinander verglichen. Die mit dieser Methode bestimmte stationäre Konzentration des $\text{SO}_3^{\cdot-}$ Radikals entspricht dem Wert $2 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Die analogen Untersuchungen von Azo2 und Azo3 ergaben sehr ähnliche Ergebnisse, allerdings war die Radikalkonzentration noch niedriger.

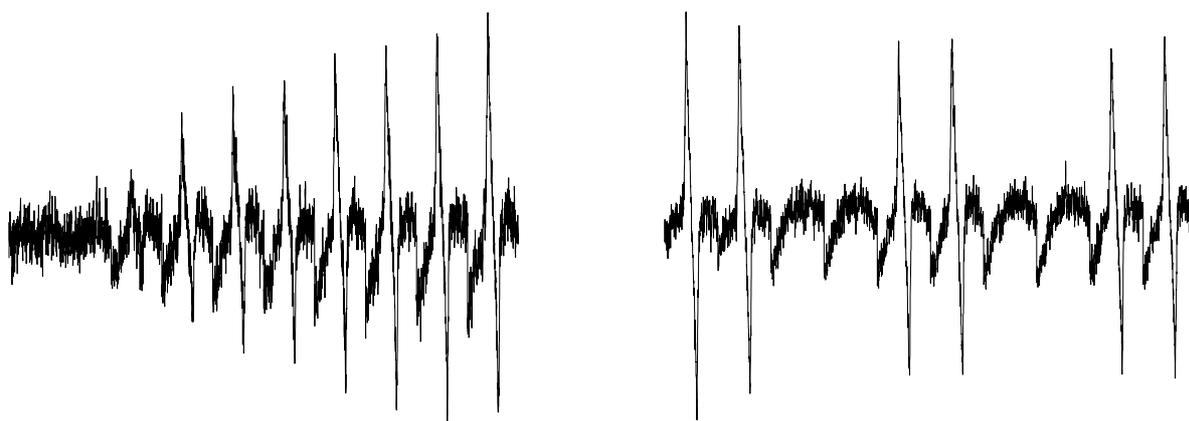


Abb. 8.6: Zeitaufnahme der EPR-Spektren von Azo1, gesättigt in DMSO a) kontinuierlich bestrahlt – 10 Minuten b) bestrahlt mit Unterbrechungen.

Eine detaillierte Analyse der EPR Spektren von Diazosulfonaten ist unter Verwendung der Spintrap-Technik möglich. Damit können auch kurzlebige Radikalprodukte erfasst werden.

Die entstehenden Radikale wurden hierzu an Spintraps angelagert (wie ist es in Kap. 8.1.1 beschrieben), dabei in stabile Radikale überführt und mit der EPR-Technik untersucht. In einigen Fällen können Sekundär-Addukte beobachtet werden. Charakteristisch für sie ist, dass die Hyperfeinkonstante a_H und somit das Proton in 2-Stellung am Nitron fehlt. Solche Radikale entstehen vermutlich nach Wasserstoffabstraktion aus dem Primäraddukt in einem Nitron-Nitroxyl-Radikal-Cyclus (Abb. 8.4).

Bei der Bestrahlung der Azo1-DMPO-Lösung wurden hauptsächlich die Sekundär-Addukte erfasst, die durch schon beschriebene Nebenreaktionen entstanden (Abb. 8.7a)). Andererseits dominieren bei der Bestrahlung des Azo2 Produkte der direkten Anlagerung von Radikalen an das DMPO. Das Phenylradikal-Produkt war nur in sehr geringer Konzentration zu beobachten, was auf seine niedrigere Lebensdauer im Vergleich zum SO_3Na -Radikalprodukt hinweist. Bei der Bestrahlung Azo3 wurden fast identische EPR-Spektren wie mit Azo2 erhalten, allerdings mit etwas höherer Konzentration an Phenylradikalprodukten^[104, 116].

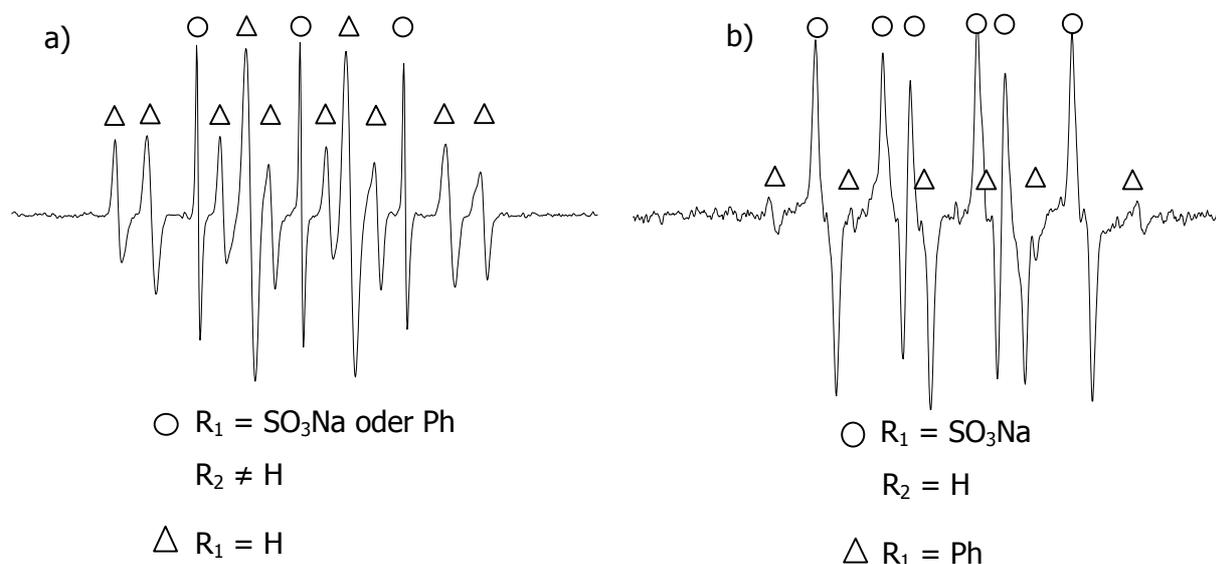


Abb. 8.7: EPR Spektren ermittelt bei der Bestrahlung von a) Azo1 und b) Azo2 in gesättigten DMSO-Lösungen in Gegenwart vom Spintrap DMPO mit vorgeschlagenen Radikalstrukturen.

8.2.2 EPR Spektren von Diazosulfonaten in der Gegenwart von Aminen

Zu dieser Untersuchung wurden vier verschiedene Amine verwendet, Triphenylamin und TPD als niedermolekulare Lochtransporteinheiten und Amin1 mit Amin2 als Repräsentanten von synthetisierten Verbindungen (mit Methacrylamid substituierten Aminen). Aus allen

untersuchten Aminen entstanden während der Bestrahlung keine Radikale, dies wurde auch mittels Spintrap-Technik bestätigt.

Darüber hinaus wurden die Amine zusammen mit Azo1 in einer DMSO-Lösung bestrahlt. Die ermittelten EPR-Spektren sind in Abb. 8.8 dargestellt. In den ersten zwei Fällen, in der Gegenwart von Amin1- und Amin2-Monomeren, wurden keine Radikale erfasst. Dies bedeutet, dass diese Verbindungen eine Möglichkeit zur Terminierung der bei der Photolyse entstandenen Radikale bieten. Da Triphenylamin und TPD (Verbindungen ohne Methacrylamid-Gruppe) keine Radikale abfangen (Abb. 8.8c) und d)), können als mögliche Kandidaten für den Radikalfang entweder die elektronenreiche Doppelbindung oder die –NH-CO- Bindung in Betracht gezogen werden. Parallele Messungen mit weiteren Azo2/Amin- und Azo3/Amin-Systemen erlauben leider darüber keine eindeutige Aussage. Bei Azo2 war die Radikalkonzentration zu niedrig und bei Azo3 waren die Ergebnisse fast identisch mit dem ersten Fall (Azo1). Es kann daher gesagt werden, dass Triphenylamin-Einheiten keine Möglichkeit zur Terminierung der aus Diazosulfonaten generierten Radikale bieten. Diese Radikale greifen bevorzugt die Methacrylamid-Gruppe an.

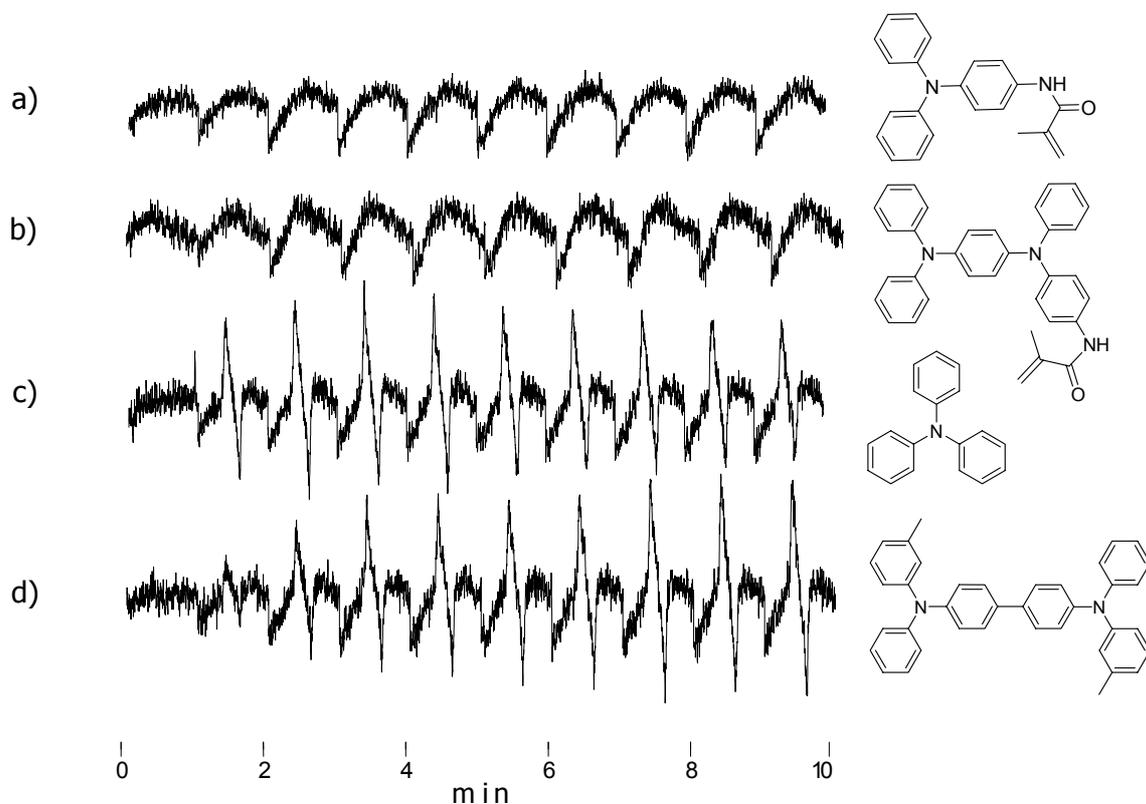


Abb. 8.8: EPR-Spektren, ermittelt bei der Bestrahlung von DMSO-Lösungen von Azo1 mit a) Amin1, b) Amin2, c) Triphenylamin, d) TPD, SW = 10 G, 10 Minuten – Zeitaufnahme.

8.2.3 Untersuchungen der Polymerfilme

Neben den Untersuchungen in Lösung wurden auch Untersuchungen der Polymerfilme durchgeführt, die dem späteren Einsatzgebiet in OLEDs entsprechen. EPR-Spektren, ermittelt bei der Bestrahlung von zwei Modellpolymeren, sind in der Abb. 8.9 dargestellt. In sehr kurzer Zeit entstand ein Singulett, dessen Intensität sich während der Bestrahlung nur gering änderte. Dieses Singulett gehört (genauso wie bei den Untersuchungen in Lösung) zum SO_3^- Radikal. Es wurden auch hier keine anderen Radikalprozesse beobachtet, die den Angriff des SO_3^- Radikals an die Triphenylamineinheiten beweisen könnten.

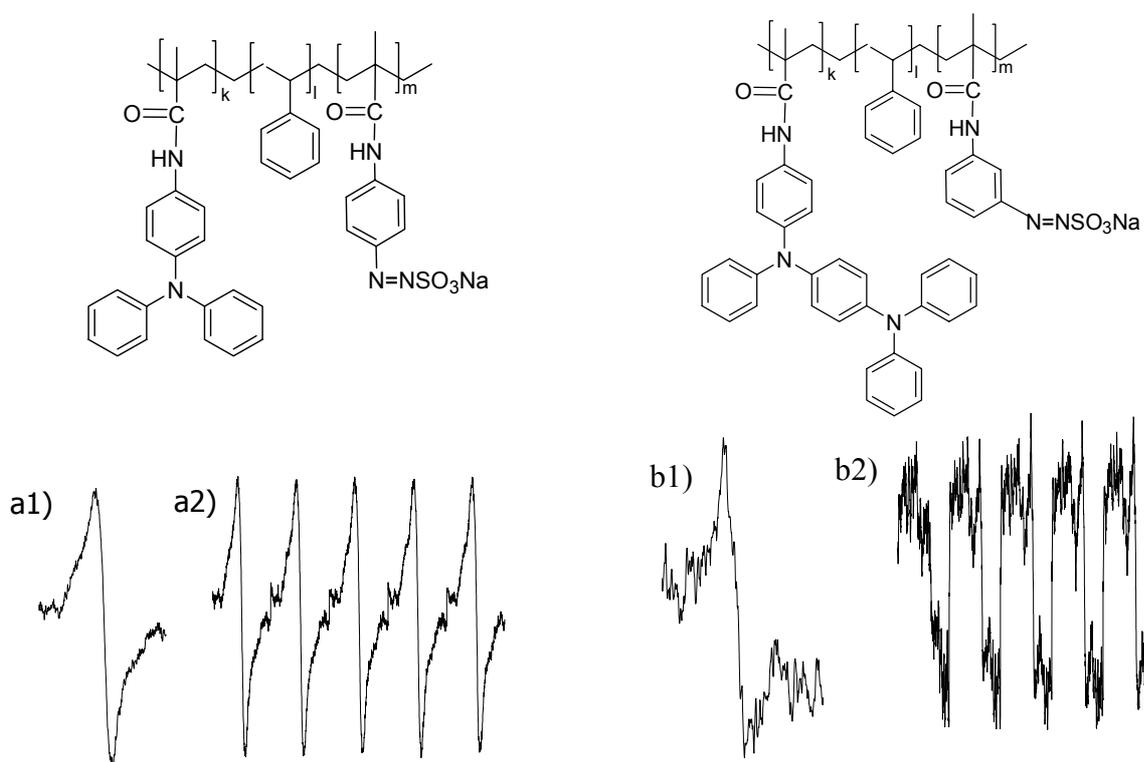


Abb. 8.9: EPR-Spektren, ermittelt bei der Bestrahlung der Polymere (mit oben gezeichneten Strukturen) a) Amin1-Azo1-haltiges Polymer (Amin1:Azo1:Styrol = 3:3:4), b) Amin2-Azo3-haltiges Polymer (Amin2:Azo3:Styrol = 4:2:4), 1) ein Singulett, SW = 10 G, 2) Zeitaufnahme für 5 Minuten.

9 Elektrochemische Eigenschaften

Unabdingbar für den Einsatz in der LED-Technologie ist die Charakterisierung der eingesetzten Materialien bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften. Ein gängiges analytisches Verfahren sowohl zur Abschätzung der Energien der HOMOs von Lochtransportmaterialien als auch zur Beurteilung der Reversibilität der beobachteten Redoxprozesse ist die Cyclovoltammetrie.

9.1 Cyclovoltammetrie

Die Attraktivität dieser Methode resultiert vor allem daraus, dass sich aus Cyclovoltammogrammen neben Informationen über die Reversibilität von Redoxprozessen auch Kenntnisse über die Kinetik von heterogenen und homogenen Elektronentransferreaktionen sowie von anschließenden chemischen Reaktionen erhalten lassen.

Im üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode (AE) verwendet (Platin, Gold oder Graphit), die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotenzial E_i ein sich zeitlich linear änderndes Potenzial $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotenzials E_λ , wiederum zeitlich linear, zum Ausgangswert zurückgeführt wird.

Im Falle hoher Messströme sowie in schlecht leitenden Elektrolyten (aprotische Lösemittel) ist die angelegte Zellspannung nicht mit der Sollspannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode identisch. Der Widerstand R des Elektrolyten bedingt durch den Strom $i(t)$ einen zusätzlichen Potenzialabfall, so dass sich das AE-Potenzial um den Ohm'schen Spannungsabfall gegenüber der vorgegebenen Zellspannung verringert. Hohe Ströme, wie sie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten sind, zerstören die Referenzelektrode. Beide Effekte lassen sich durch den Einsatz von Potentiostaten in Verbindung mit einer Dreielektrodenanordnung weitgehend vermeiden. In dieser Anordnung wird der Strom über die Arbeits- und eine zusätzliche Hilfs- oder Gegenelektrode (Platin) geführt, während die Bezugselektrode nun aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt. Damit der verbleibende nicht kompensierbare iR -Abfall möglichst klein gehalten wird, muss die Referenzelektrode über eine Luggin-Kapillare (Elektrolytbrücke) möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert werden.

Da in der Cyclovoltammetrie der Massetransport der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode reduziert oder oxidiert wird, ausschließlich durch Diffusion erfolgt, wird der

Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Grund- oder Leitelektrolyt ($\approx 0,1 \text{ mol/L}$) zugesetzt. Hierbei haben sich vor allem Tetraalkylammoniumsalze bewährt, wie z.B. Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆). Die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies liegen im Regelfall zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol/L .

Sofern das Standardpotenzial E° eines in der Elektrolytlösung vorgelegten elektroaktiven Systems innerhalb des voltammetrisch erfassten Potenzialbereichs liegt, fließt über die Elektrode ein Faradayscher Strom. Mit einer Messanordnung wird die Strom-Spannungskurve als ein in seiner Form charakteristisches Cyclovoltammogramm aufgezeichnet (Abb. 9.1).

Jedes Cyclovoltammogramm charakterisieren folgende Parameter: das kathodische (E_{pc}) und das anodische (E_{pa}) Spitzenpotenzial, der kathodische (i_{pc}) und der anodische (i_{pa}) Spitzenstrom, das Umkehrpotenzial (E_λ) und das Halbstufenpotenzial ($E_{1/2}$), wie es in der Abb. 9.1 gezeigt ist.

Informativ für die Interpretation eines Redoxprozess ist die Auswertung der Abstände der Spitzenpotenziale

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} . \quad \text{Gl. 9.1}$$

ΔE_p ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers. Ein Redoxpaar, in dem die beiden Spezies sehr schnell die Elektronen mit der Arbeitselektrode austauschen, wird als elektrochemisch reversibel bezeichnet. Ein eindeutig reversibler Elektronentransfer ist durch die von der Konzentration und der Potenzialänderungsgeschwindigkeit unabhängigen Werte

$$\Delta E_p = 2,3RT / nF = 56,5 / n \text{ mV}(25^\circ\text{C}) \quad \text{Gl. 9.2}$$

definiert. Die drei repräsentativen Potenzial-Strom-Kurven mit den verschiedenen Reversibilitätsgraden sind in Abb. 9.1 dargestellt.

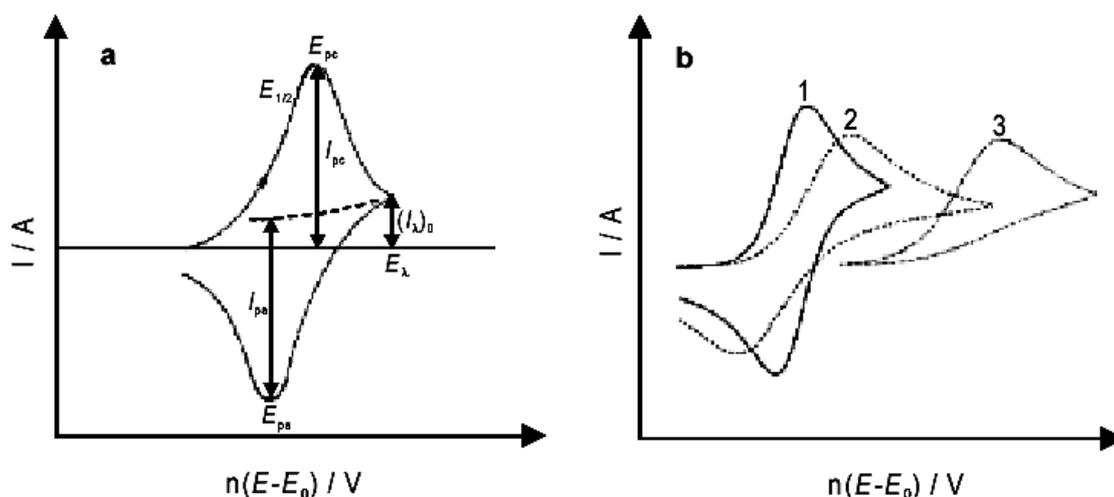


Abb. 9.1: a) Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer (E_{pc} : kathodisches Spitzenpotenzial, E_{pa} : anodisches Spitzenpotenzial, E_{λ} : Umkehrpotenzial, $E_{1/2}$: Mittelwert aus E_{pc} und E_{pa} , I_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, I_{pa} : anodischer Spitzenstrom, $(I_{\lambda})_0$: Strom bei E_{λ}). b) Cyclovoltammogramme für 1) den reversiblen, 2) den quasireversiblen und 3) den irreversiblen Ladungstransfer.

Abb. 9.1 b2) zeigt einen quasireversiblen Elektronenübergang. Sowohl der Ladungstransfer als auch der Massentransport bestimmen den Strom. Eine typisch irreversible Potenzial-Strom-Kurve ist in Abb. 9.1 b3) dargestellt. Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam. Hier findet man beim ‚Rückscan‘ keine Potenzialschärfe im Gegenbereich.

9.2 Elektrochemische Charakterisierung der dargestellten Amine

Von elektrochemischen Untersuchungen wurden hauptsächlich die Erkenntnisse über die Auswirkungen der Vernetzung auf den Zerfall der Diazosulfonatgruppe erwartet. Zuerst wurden die Monomere Amine¹⁻³ untersucht. Elektrochemische Eigenschaften dieser Verbindungen sind eingehend beschrieben worden, und sie wurden auch in OLEDs eingesetzt^[34,65-67].

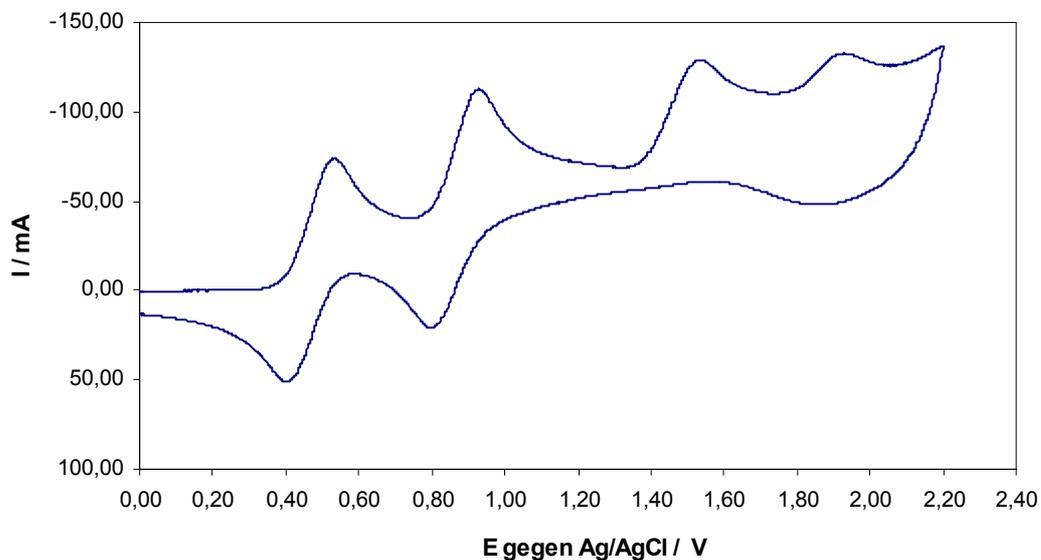


Abb. 9.2: Potenzial-Strom-Kurve gemessen bei der anodischen Oxidation von Amin1 in der Gegenwart von Ferrocen.

Die Potenzial-Strom-Kurve der anodischen Oxidation von Amin1 zeigt, wie aufgrund von Literaturdaten erwartet, neben einer reversiblen Potenzials Spitze des Standards Ferrocen (0,534 V) auch eine reversiblen Potenzials Spitze von der Triphenylamin-Einheit (0,928 V). Die irreversiblen Potenzials Spitzen bei höheren Potenzialen stammen von der Oxidation der Methacrylamidgruppe. Beinahe identische Cyclovoltammogramme wurden bei der Oxidation von Amin1-Homopolymer und Amin1-Styrol-Copolymer (1:1) erhalten.

Amin2 und Amin3 weisen zwei literaturbekannte ^[67,68] Potenzials Spitzen auf. Die erste Oxidationspitze entspricht dem Mono- und die zweite dem Di-Kation. Auch hier wurden bei Untersuchungen von Homopolymeren und Styrol-Copolymeren keine unerwarteten Veränderungen beobachtet. Die erhaltenen Redox-Potenziale sind in Tab. 9.1 zusammengefasst.

Tab. 9.1: Cyclovoltammetrische Daten, ermittelt bei der anodischen Oxidation der synthetisierten Amine 1-3, in Acetonitril-Lösungen bei Raumtemperatur gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) mit der Potenzialvorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} .

Verbindung	E_{pa}^1	E_{pa}^2	E_{pc}^1	E_{pc}^2
Amin1	0,928	-	0,798	-
Amin2	0,493	0,895	1,001	0,621
Amin3	0,472	0,846	0,930	0,597

Da die Redoxprozesse nur in der Diffusionsschicht der Arbeitselektrode ablaufen, konnten die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an den vernetzbaren diazosulfonathaltigen Polymeren mit folgendem Verfahren durchgeführt werden. Die Arbeitselektrode wurde in eine Polymerlösung (ca. 10mg Polymer / 5 ml THF) kurz eingetaucht, damit sich auf der Oberfläche eine Polymerschicht bildet. Diese Schicht wurde für ca. 1 Minute mit UV-Licht bestrahlt, um die Vernetzung des Polymers zu erreichen. Als Elektrolyt wurde ein Acetonitril-TBAPF₆ – System eingesetzt. Bei angelegter äußerer Spannung bilden sich aus den Aminen Radikalkationen. Diese Radikalkationen weisen wegen ihrer erhöhten Polarität eine sehr gute Löslichkeit in Acetonitril auf. Falls die Polymerschicht unlöslich ist, bleiben die entstandenen Radikalkationen auf der Oberfläche der Arbeitselektrode und unterliegen den folgenden Redoxprozessen. Andererseits, bei unvernetzten Polymeren lösen sich die Radikalkationen in Acetonitril, was zur Folge hat, dass keine reversiblen Redoxprozesse mehr beobachtet werden können. Diese Methode dient somit auch als Test auf den Grad der Vernetzung und der damit verbundenen Unlöslichkeit der Polymerschichten.

Bei der anodischen Oxidation des Amin1-haltigen vernetzten Polymers findet Dimerisierung des Triphenylamins statt^[67,68], was sich in zwei Potenzialspitzen im Cyclovoltammogramm bemerkbar macht (Abb. 9.3 a)). Bei Amin2- und Amin3-haltigen Polymeren wurden immer zwei typische Potenzialspitzen beobachtet. Die Abweichungen der Redoxpotenzialwerte von Polymeren gegenüber den Monomerwerten sind gering und bewegen sich im Rahmen des experimentellen Fehlers. Ein sehr wichtiges Ergebnis, der cyclovoltammetrischen Studie ist, dass keine Hinweise auf einen negativen Einfluss der Diazosulfonatgruppe auf das Redoxverhalten der Amine gefunden wurden.

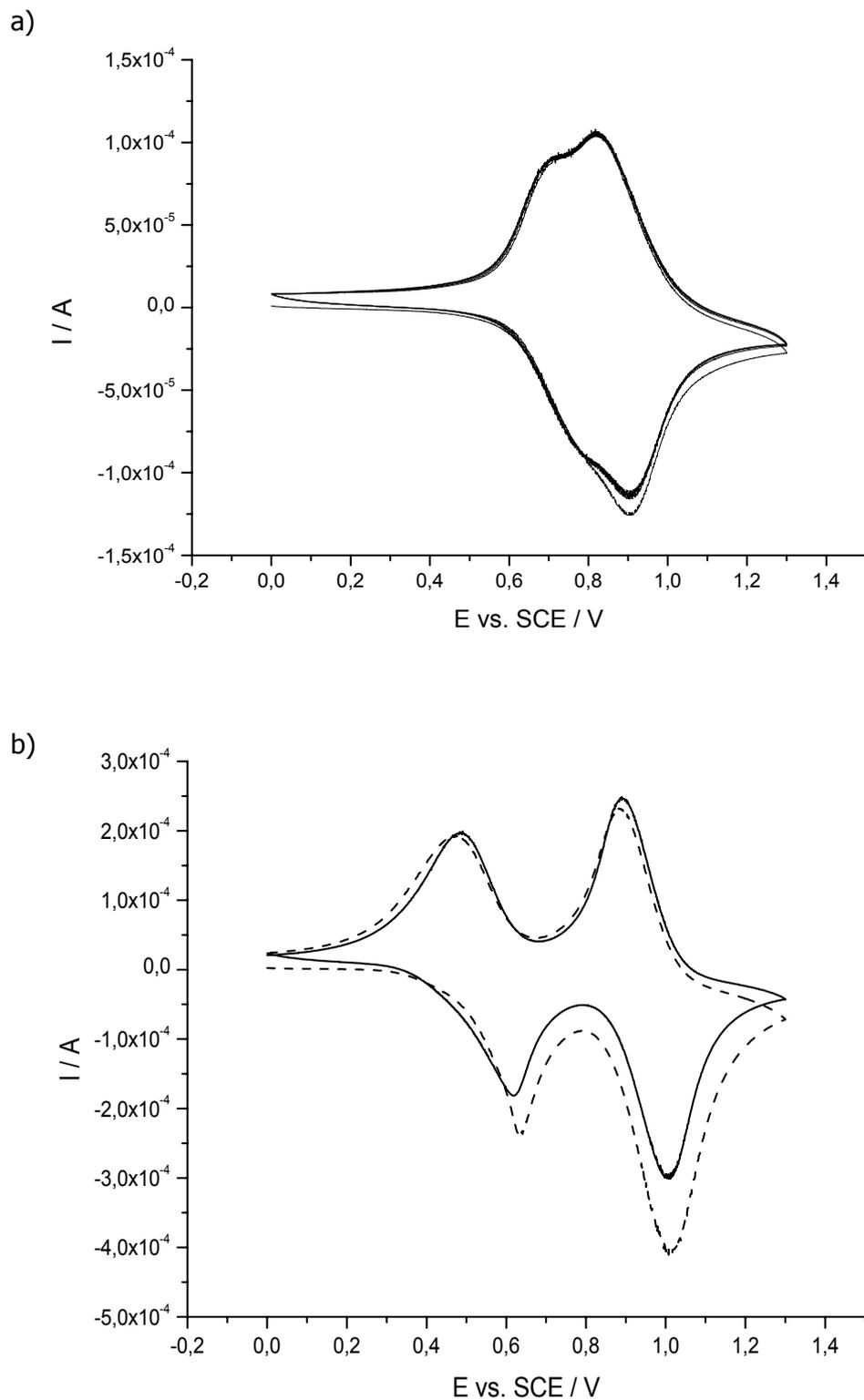


Abb. 9.3: Potenzial-Strom-Kurven, gemessen bei der anodischen Oxidation a) des Amin1-haltigen Polymers, b) des Amin2-haltigen Polymers, gestrichelte Linie: erster Scan, durchgezogene Linie: zweiter Scan (ändert sich bei weiteren Scans nicht mehr).

10 Einsatz in OLED

Die in dieser Arbeit synthetisierten diazosulfonathaltigen Polymere sollten durch den Einsatz in einer Zweischicht-OLED auf ihre Tauglichkeit als Lochtransportmaterial getestet werden. Der Aufbau und die Erprobung der OLEDs wurden von Frau Dipl.-Chem. Anne Köhnen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Klaus Meerholz am Institut für physikalische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Mit vergleichsweise geringem Aufwand kann mit einem zweischichtigen Diodenbau die Eignung von Lochtransportmaterialien für den Einsatz in OLEDs erprobt werden.

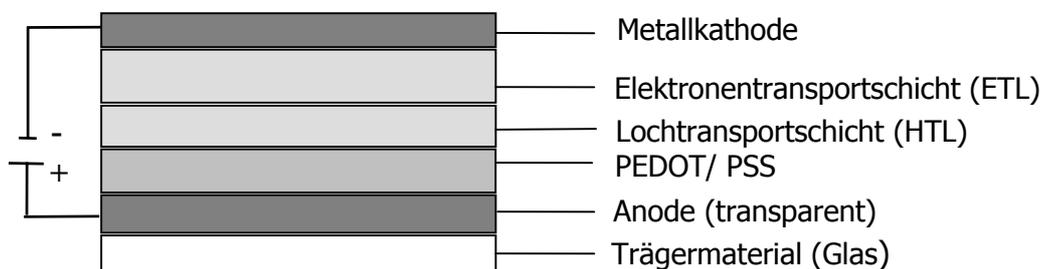


Abb. 10.1: Schematischer Aufbau der Zweischicht-OLED zum Test der Polymere als Lochtransportmaterialien für Leuchtdioden.

Die Test-LED (Abb. 10.1) bestand aus einem ITO-beschichteten Glasträger, auf den durch Aufschleudern eine Schicht aus p-dotiertem Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) aufgebracht wurde; als Gegenion fungierte Poly(styrolsulfonsäure) (PSS). Diese Schicht dient der Verbesserung der Lochinjektionseigenschaften; sie wird nicht als Schicht in der LED gezählt, da sie auf Grund der Dotierung wesentlich leitfähiger ist als die übrigen organischen Schichten und deshalb die Strom-Spannungs-Kurven nicht beeinflusst. Als Lochtransportschicht wurden die synthetisierten Polymere aufgebracht, danach wurde die Elektronentransportschicht aufgeschleudert und zuletzt eine Kathode (4nm Ba, 150 nm Ag) aufgedampft. Die Elektronentransportschicht bestand aus einer 1:1-Mischung von 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) und Poly(α -methylstyrol) (PAMS), die mit 1 Gew. % Perylen dotiert war.

Auf ihre Lochtransporteigenschaften wurden zwei Polymere; ein thermisch vernetzbares Polymer mit der Zusammensetzung Amin1:AzoT = 5:1 und ein diazosulfonathaltiges Polymer mit der Zusammensetzung Amin1:Azo1:Styrol = 3:1:1,5 getestet. Von beiden Polymeren wurden durch spin-coating (Lösemittel THF) hergestellte Schichten einer Dicke von ca.

100 nm eingesetzt. Die Schicht aus dem thermisch vernetzbaren Polymer wurde für 1 Minute auf 120 °C erhitzt. Das Diazosulfonathaltige Polymer wurde einmal ohne weitere Behandlung und einmal nach der Bestrahlung vermessen. Nach dem Vernetzungsschritt wurden unvernetzte niedermolekulare Reste durch Spülen mit THF entfernt.

In der Abb. 10.2 sind die Auftragungen der Stromdichte j gegen die Spannung U (Strom-Spannungs-Kurve) für diese drei Experimenten dargestellt. Die *onset*-Spannung, ab der ein nennenswerter Strom fließt, soll an diese Stelle definiert sein als die Spannung U_{on} , bei der einen Stromdichte j von 10 mAcm^{-2} erreicht wird. Anhand dieser Parameter können einzelne Polymerschichten verglichen werden. Für das thermisch vernetzte Polymer hat U_{on} den Wert 14 V, das unvernetzte Diazosulfonathaltige Polymer zeigt $U_{on} = 10,5 \text{ V}$ und bei dem mit Diazosulfonat vernetzten Polymer erreicht U_{on} einen Wert von nur 8 V. Da im OLED-Bau möglichst niedrige *onset*-Spannungen erhalten werden sollen, können mit Diazosulfonaten vernetzte Polymere als geeignete Kandidaten für die Anwendung in der Praxis angesehen werden.

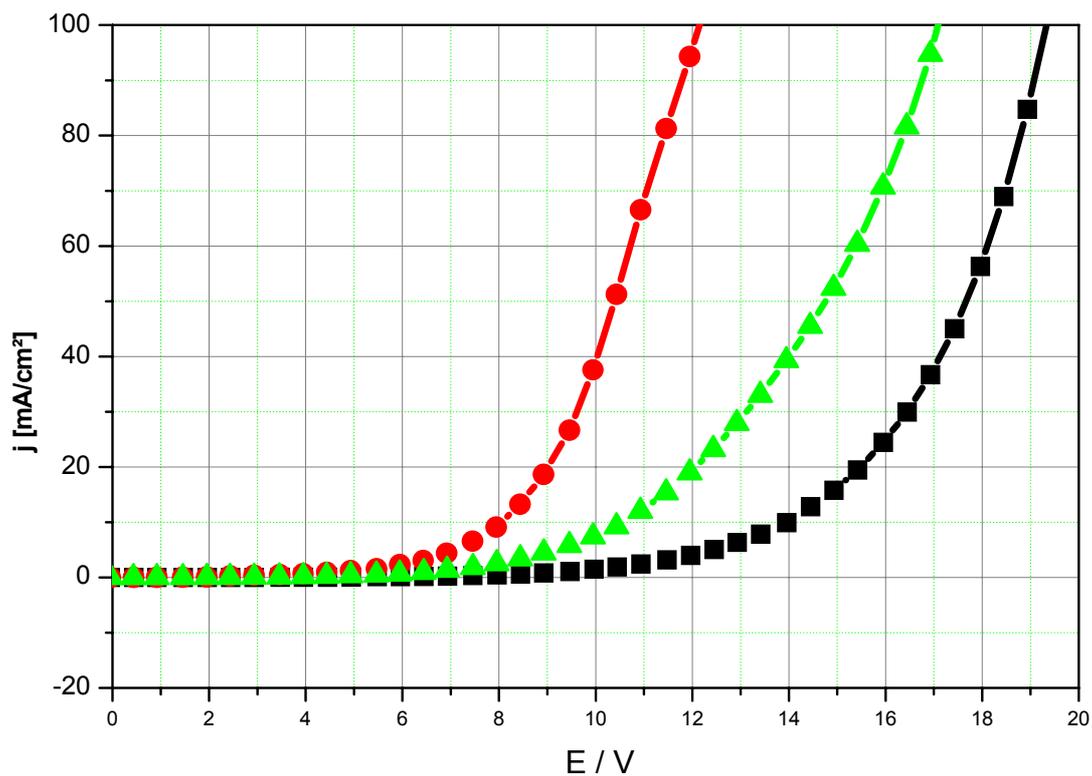
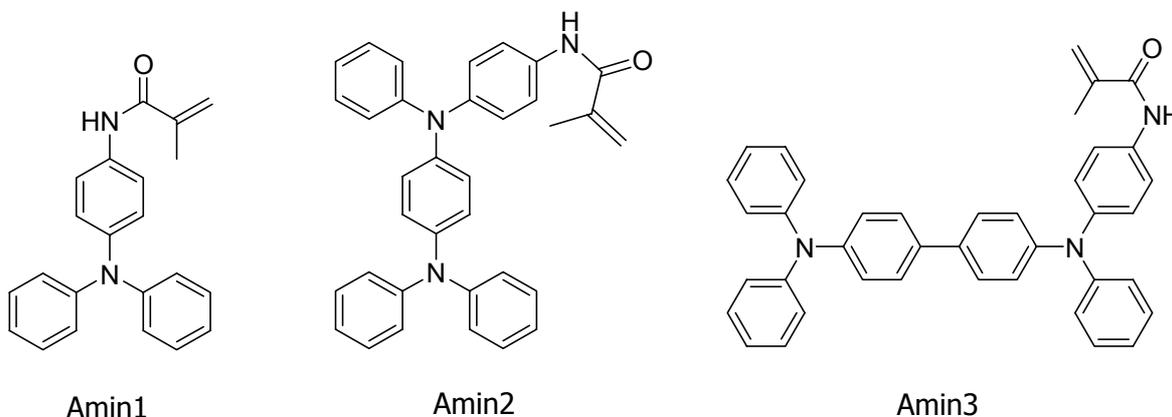


Abb. 10.2: Vergleich der Strom-Spannungs-Kurven für das aus Amin1 gebildete Polymer; ● thermisch vernetztes Polymer (Amin1:AzoT = 5:1); ▲ unbestrahltes vernetzbares Polymer (Amin1:Azo :Styrol = 3:1:1,5); ■ vernetztes Polymer (Amin1:Azo1:Styrol = 3:1:1,5)

11 Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit sollten neue vernetzbare Polymere für die OLED-Technologie synthetisiert und charakterisiert werden. Zur Realisierung dieses Konzepts sollten triphenylaminhaltige Monomere als Grundeinheiten für den Lochtransport und diazosulfonathaltige Monomere als vernetzbare Spezies synthetisiert und anschließend in ein Polymer eingebaut werden.

Die Arbeit befasste sich zunächst mit den Syntheserouten zu Aminen mit einer polymerisierbaren Methacrylamidgruppe. Es wurden verschiedene Reaktionswege eingeschlagen, wobei nur zwei mit annehmbaren Ausbeuten zu den gewünschten Produkten führten. Die dabei erworbenen Erkenntnisse wurden bei der Synthese von weiteren Aminen (Amin2 und Amin3) angewendet. Die Synthese von diazosulfonathaltigen Monomeren verlief analog zu bekannten Literaturvorschriften, wobei marginale Modifikationen vorgenommen wurden. Insgesamt wurden vier verschiedene Diazosulfonate synthetisiert. Außerdem wurden mit Diazosulfonatgruppen substituierte Triphenylamine erfolgreich synthetisiert.



Das Copolymerisationsverhalten dieser neuen Amine wurde am Beispiel vom einfachsten Amin (Amin1) mit diversen analytischen und mathematischen Methoden gründlich untersucht. Diese Untersuchungen haben zu einem wichtigen Ergebnis geführt, dass nämlich bei der radikalischen Copolymerisation von Amin1/Styrol keins der beiden Monomere bevorzugt in das Copolymer eingebaut wird.

Die Zielpolymere (Polymere mit Triphenylamin-Einheiten und Diazosulfonatgruppen in der Seitenkette) konnten in verschiedenen eingesetzten Monomerverhältnissen synthetisiert werden, wobei die Unterschiede zwischen den Monomerkonzentrationen in den Monomermischungen und derjenigen in den korrespondierenden Polymeren sich im Bereich von 2 bis 4 (mol %) bewegen.

Neben mit Diazosulfonaten vernetzbaren Polymeren wurden, um den Einfluss der Diazosulfonatgruppe auf Lochtransporteigenschaften abschätzen zu können, auch thermisch vernetzbare Polymere synthetisiert.

Bei den UV-vis Untersuchungen an Modellverbindungen wurde festgestellt, dass in den Amin-Lösungen in Gegenwart von Diazosulfonaten keine neuen Produkte gebildet wurden. Andererseits entstand bei der Bestrahlung von einem mit Diazosulfonat substituierten Amin ein Zwischenprodukt mit einer Absorption im Bereich 680-750 nm, das einem Kationradikal des Triphenylamins zugeordnet werden kann. Die UV-vis Untersuchungen waren auch sehr hilfreich bei dem Einsatz der Monomere in der Copolymerisation. Es hat sich gezeigt, dass die aus Aminen und Diazosulfonaten aufgebauten Polymere mit unterschiedlichen UV-Absorptionsmaxima die beste Vernetzungsfähigkeit zeigen. Hier konnte die Vernetzung eines Polymers bis zu 100 % erreicht werden.

Das Redoxverhalten der Amine wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Alle Amine, genauso wie ihre Copolymere mit Diazosulfonaten, zeigten Werte der Redoxpotenziale, die mit Literaturwerten der entsprechenden Funktionen gut übereinstimmen. Die Unterschiede der Redoxpotenziale von Aminen in Lösung und von vernetzten Polymeren bewegten sich im Rahmen des experimentellen Fehlers, also konnte keine negative Wirkung von Diazosulfonaten auf das Redoxverhalten von Aminen festgestellt werden.

Mittels EPR-Spektroskopie wurden bei der Bestrahlung von Azol SO_3^- Radikale detektiert, wobei die stationäre Radikalkonzentration von diesen Radikalen mit ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mol/L bestimmt wurde. Mit EPR-Spektroskopie und Spin-Trap-Technik konnten mehrere Radikale beobachtet werden, allerdings unterliegen diese Radikale sehr schnell Folgereaktionen. Deshalb wurde die Spin-Trap-Technik angewendet, mit der jedoch nur sekundäre Informationen über den abgelaufenen Prozess zu erhalten waren. Amine selbst können bei der Bestrahlung keine Radikale erzeugen. In den bestrahlten Diazosulfonat-Lösungen wurden in Gegenwart von mit Methacrylamidgruppen substituierten Aminen keine Radikale erfasst. Dies könnte auf eine Radikal-Fänger-Wirkung der Methacrylamidgruppe zurückzuführen sein.

An einem Beispiel konnte gezeigt werden, dass mit Diazosulfonaten vernetzbare Polymere die Lochtransporteigenschaften verbessern und daher als OLED-Material tauglich sind.

12 Teil 2 - Diazosulfonate als Reduktionsmittel

12.1 Einleitung

Die hohen Wachstumsraten der Informationstechnik beruhen einerseits auf den Entwicklungsbeiträgen aus der Software und des Systemdesigns, andererseits führen die werkstofflichen Entwicklungen meist zu sprunghaften Fortschritten dieser wichtigen Wachstumstechnik. Die von amerikanischen und japanischen Firmen Ende der achtziger Jahre vorangetriebene LTCC-Technik (*Low Temperature Co-fired Ceramic*) hat sich zur kostengünstigen Herstellung hochintegrierter Schaltungen weltweit etablieren können und spielt in der weiteren Integrationstechnologie von Funktionen eine herausragende Rolle.

Herausgefordert von den globalen Trends der Miniaturisierung und der Funktionserweiterung der Mikroelektrotechnik entsteht derzeit ein neuer werkstofflicher Entwicklungsschwerpunkt auf dem Gebiet der Keramik. Durch neue Werkstoffe und neue Prozesstechniken eröffnet sich die Chance, integrierte elektronische Module aus Keramik herzustellen, bei denen nicht nur die Integration der aktiven Bauelemente in Silizium realisiert ist, sondern erstmals auch die Integration passiver Bauelemente wie Widerstände, Kondensatoren, Induktivitäten aber auch komplexer Bauelemente wie Filter und Koppler. Da ca. 70 % aller Bauteile der Mikroelektronik passive Bauteile sind, entsteht hierdurch ein erheblicher Gewinn bezüglich Miniaturisierung und Kosten^[117-122].

Neben der Entwicklung neuer Materialien für die LTCC-Technologie^[117] (keramische Substrate, Pasten etc.) spielt die Prozesstechnik zur Herstellung hochintegrierter Schaltungen eine wesentliche Rolle. Eine kostengünstige Technologie ist das Siebdruckverfahren. Hierbei werden hochviskose metallgefüllte Pasten auf dünne keramische Grünfolien gedruckt, welche anschließend in einem Laminationsprozess miteinander verbunden werden. Dieses Verfahren lässt je nach Pastenart und keramischem Substrat einen Leiterbahnabstand zwischen 80 und 100 μm zu, wobei sich mit weiterer Reduzierung des Bahnabstandes die Qualität (Oberflächenrauigkeit (Skintiefe), Geometrie des Leiters) verschlechtert. Anwendungen bei hohen Frequenzen (>60 GHz) können aufgrund der schlechten Leiterbahngeometrien nicht realisiert werden^[118-121]. Um die Eigenschaften und die Qualität der integrierten Schaltungen weiter zu erhöhen, werden die Leiterbahnen mittels Photolithographie auf die keramischen Substrate aufgebracht. Dabei werden metallische Partikel in UV-sensitiven Polymeren dispergiert und mittels Siebdrucktechnologie großflächig auf das keramische Substrat aufgebracht. Im anschließenden Belichtungsprozess werden die Leiterbahnen strukturiert und

im nachfolgenden Entwicklungsprozess die überschüssige Paste entfernt. Leiterbahnabstände bis zu 40 μm und einer Höhe von 8-10 μm können realisiert werden^[119-122].

12.2 Motivation und Zielsetzung

Wie schon im Kap. 3.1 beschrieben, können Diazosulfonate bei der Bestrahlung mit UV-Licht radikalisch unter SO_3^- Bildung zerfallen. Das entstandene Radikal ist in der Lage aufgrund seines hohen Redoxpotenziales Ag^+ zu Ag^0 zu reduzieren. Da Diazosulfonate für ihre gute Lithographieigenschaften bekannt sind^[104], sind diese Kandidaten für den Einsatz in der Leiterbahnentwicklung (Abb. 12.1).

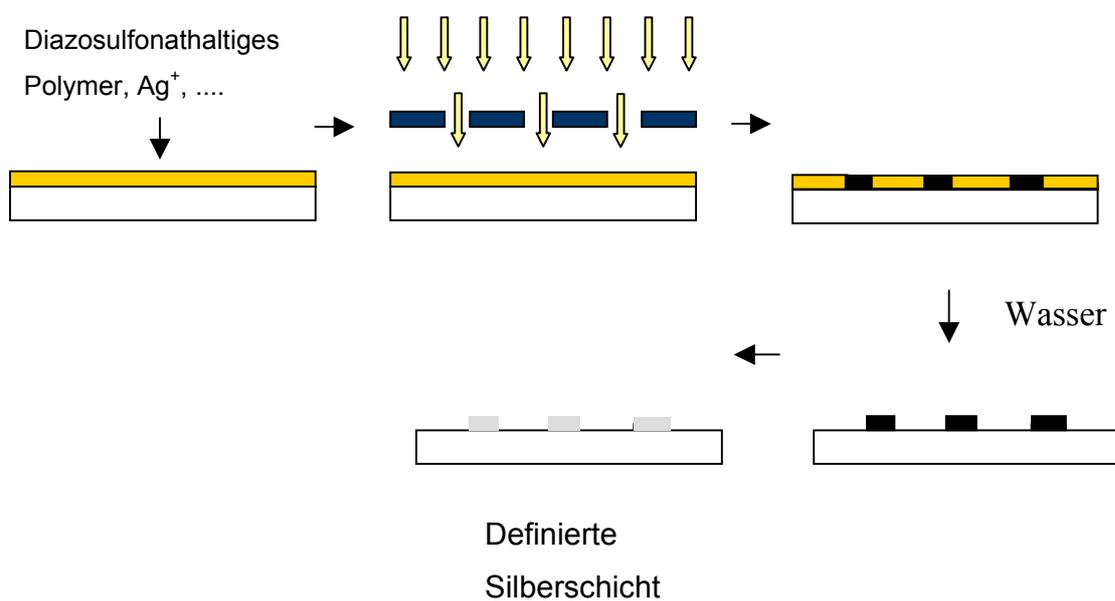


Abb. 12.1: Erwartete technische Anwendung eines Diazosulfonat – Ag^+ -Systems.

Das Ziel ist die Entwicklung und Charakterisierung von diazosulfonathaltigen Polymeren und Ag^+ -Systemen, die während des Belichtungsprozesses mit UV-Licht auf keramischen Grünfolien die Eigenschaft besitzen, Lösungen mit Ag^+ -Ionen mittels gekoppelter Redoxreaktionen in elementares Silber zu überführen. Nach dem Belichtungsprozess soll das Material (Resist) wasserunlöslich sein und die darin verteilten Ag-Partikel vor Auswaschung schützen. Das unbelichtete diazosulfonathaltige Polymer dagegen soll im Entwicklungsprozess wasserlöslich bleiben und ohne Rückstände abwaschbar sein.

12.3 UV-vis Untersuchungen der Reduktion von Ag^+ mit Diazosulfonaten

Die Reduktion von Ag^+ -Ionen in wässrigen Lösungen führt zu oligomeren ‚Clustern‘, die sehr intensiv bei 325 nm absorbieren^[122]. Diese ‚Cluster‘ können durch Zerfall größere metallische Partikel bilden, die bei ca. 380 nm absorbieren. Die Produkte der nachfolgenden Reaktionen können die Anwesenheit von weiteren Banden bei höheren Wellenlängen verursachen^[122-131]. Der vermutete Mechanismus der Cluster-Bildung (mit einem Radikal R^\cdot) ist in Abb. 12.2 dargestellt.

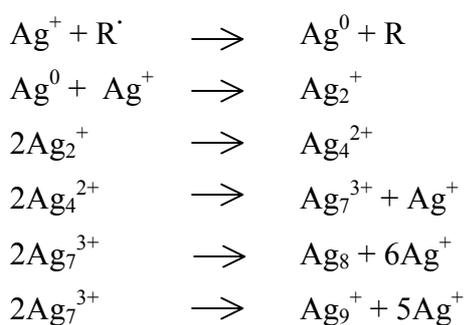


Abb. 12.2: Cluster-Bildung bei der Reduktion von Ag^+ mit einem Radikal.

Bei der Untersuchung des silberhaltigen Systems wurde unter gleichen Bedingungen wie in Kap. 6 beschrieben gearbeitet. In einem ersten Schritt wurden wässrige Lösungen von Silbersalzen bestrahlt und dann sofort in das UV-vis Spektrometer gegeben, vermessen und anschließend weiter bestrahlt.

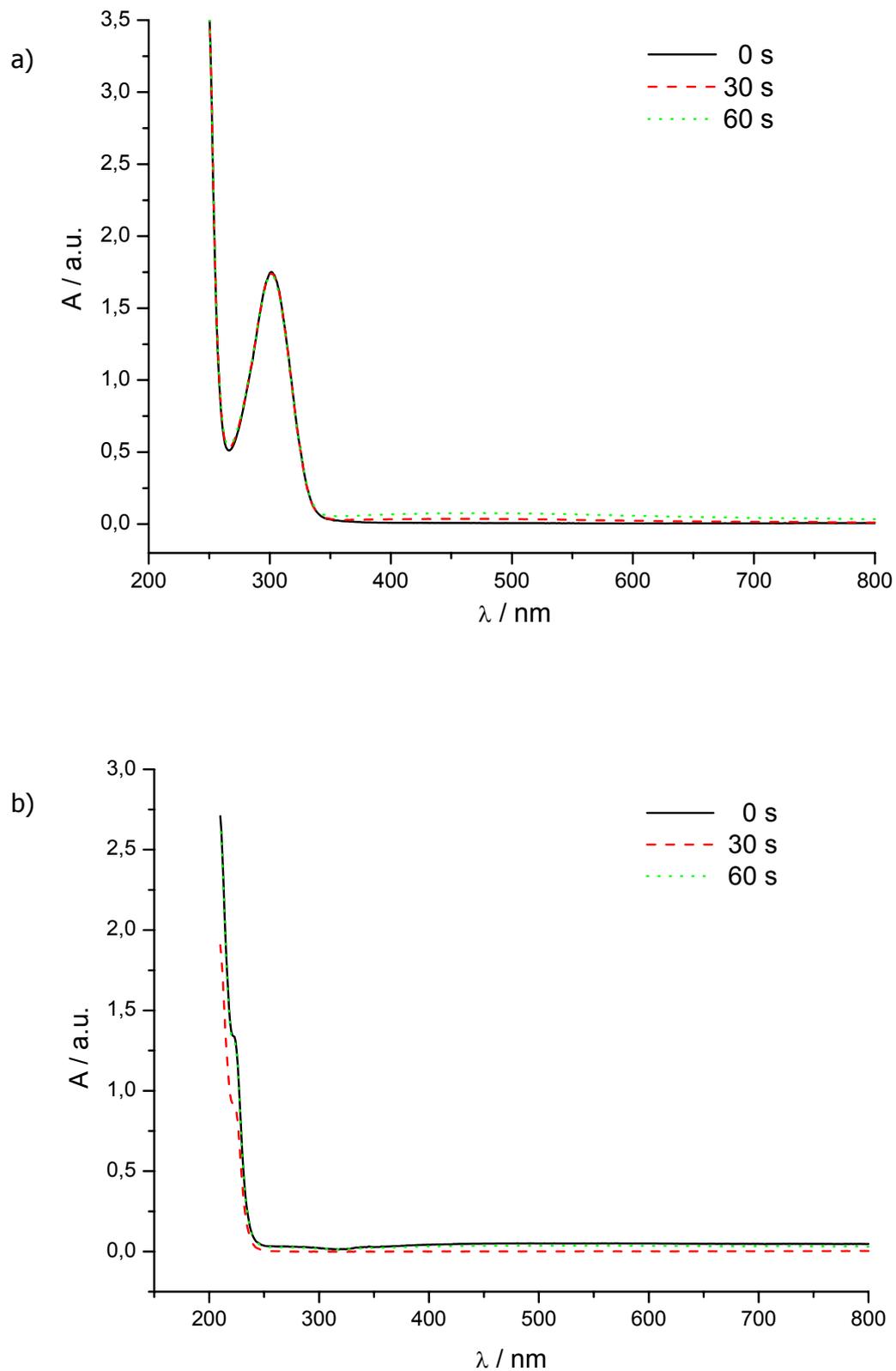


Abb. 12.3: UV-vis Spektren aufgenommen bei der Bestrahlung von Silbersalzen in wässriger Lösung, a) AgNO_3 ; b) CH_3COOAg .

In Abb. 12.4 sind die UV-vis Spektren dargestellt, die man bei der Bestrahlung von wässrigen Silberlösungen erhält. Auch nach intensiver Bestrahlung (60 s) wurden keine deutlichen Änderungen des Systems beobachtet. Das bedeutet, dass in den wässrigen Lösungen von Silbersalzen keine (oder nur in sehr geringem Maße) Reduktion von Ag^+ Ionen stattfand.

Die Erkenntnisse über den Zerfall der Diazosulfonate in wässrigen Lösungen (vgl. Kap. 7.1) dienen hier als geeignetes Material im Vergleich mit silberhaltigen Systemen. Eine wässrige Lösung von $\text{Azo1}:\text{AgNO}_3$ (1:1) wurde in regelmäßigen Zeitintervallen bestrahlt und Proben davon sofort im UV-Spektrometer vermessen. In Gegenwart von Silberionen wurde bei der Photolyse kein isosbestischer Punkt beobachtet (vgl. Kap. 7.1, Abb. 7.1), was auf eine Reaktion zwischen den Photolyseprodukten von Azo1 und Silbersalz hindeutet. Das Entwickeln eines Signals im Bereich 290 nm ($\text{Azo1}:\text{AgNO}_3$ -System) entspricht den primären Produkten der Cluster-Bildung^[122, 123, 124, 126]. Ein noch deutlicherer Nachweis für die Reduktion von Ag^+ wurde bei der Bestrahlung einer wässrigen Lösung von $\text{Azo1}:\text{CH}_3\text{COOAg}$ erhalten. Das entstehende Signal bei ca. 335 nm kann dem Ag_8 – Cluster zugeordnet werden^[122].

Eine andere interessante Tatsache ist, dass während der Bestrahlung die Absorption der Lösung im ganzen vis-Bereich deutlich steigt.

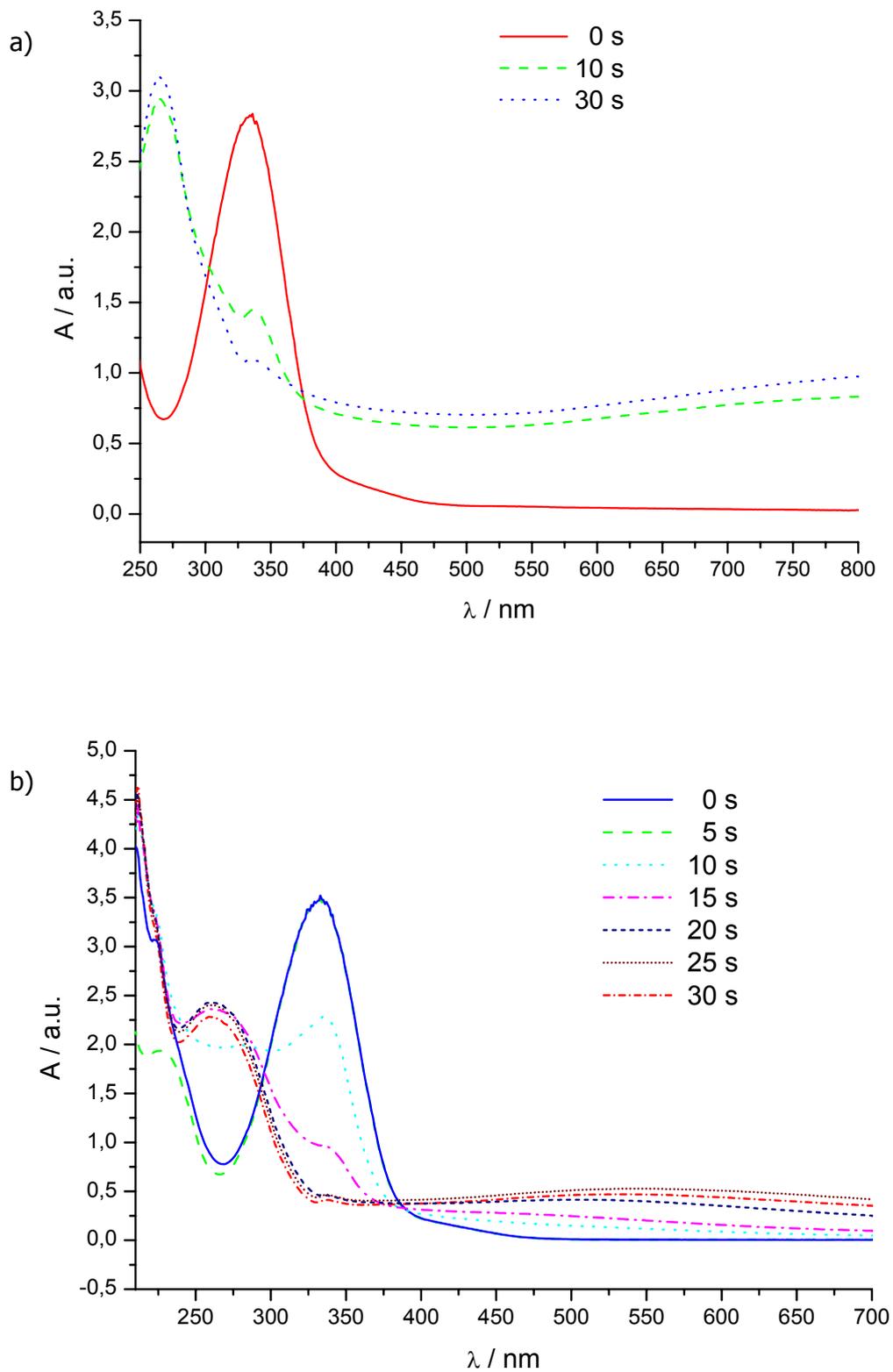


Abb. 12.4: UV-vis Spektren aufgenommen bei der Photolyse von wässrigen Lösungen
a) Azo1: AgNO₃ (1:1); b) Azo1: CH₃COOAg (1:1).

Nachdem sich gezeigt hat, dass die Photolyseprodukte von Diazosulfonaten in der Lage sind, die Reduktion von Ag^+ zu Ag^0 auszulösen und dass dieser Prozess in mehreren Schritten verläuft, wurden Systeme mit verschiedenen $\text{Azo}:\text{Ag}^{\text{I}}$ Verhältnissen untersucht. Diese Ergebnisse können bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus sehr hilfreich sein.

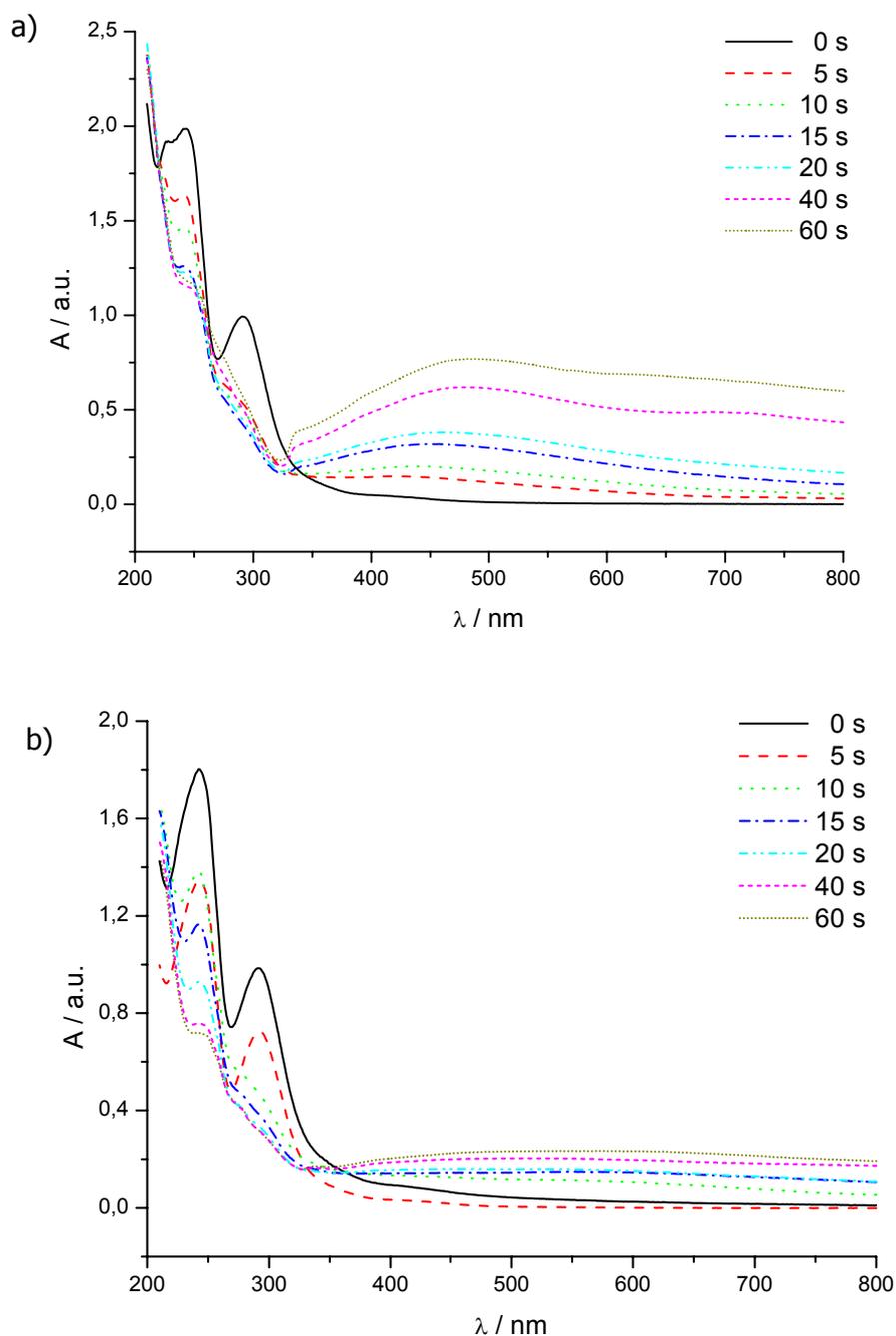


Abb. 12.5: UV-vis Spektren aufgenommen bei der Photolyse von wässrigen Lösungen
a) $\text{Azo}_2 : \text{CH}_3\text{COOAg}$ (1:1); b) $\text{Azo}_2 : \text{CH}_3\text{COOAg}$ (1:5).

Die Abb. 12.5 zeigt UV-vis Spektren, die bei der Bestrahlung von wässrigen Lösungen von Azo2 mit CH_3COOAg erhalten wurden. Für die Reduktion ist vor allem der Bereich über 300 nm interessant, in dem nur Reaktionsprodukte aktiv sind. Bei dem Verhältnis 1:5 (Azo2: CH_3COOAg) wurde ein schon beschriebenes Signal bei ca. 335 nm beobachtet. Bei dieser Konzentration von CH_3COOAg steigt die Absorption im vis-Bereich deutlich schneller (als z.B. zu Azo2: CH_3COOAg = 1:2) und erreicht höhere Werte. In der Abb. 12.6 sind die relativen Absorptionen (Absorption bei 470 nm / Absorption der Diazosulfonatgruppe bei 290 nm vor der Bestrahlung) gegen die Zeit für vier verschiedene Systeme aufgetragen. Es handelt sich um ein lokales Absorptionsmaximum, welches auf die Reduktionsprodukte zurückzuführen ist^[122-128]. Dieses Signal dient in guter Näherung als Maß für die Konzentration der Reaktionsprodukte. Mit steigendem Silbersalzanteil im Verhältnis Azo2: CH_3COOAg ($1:1 < 1:2 < 1:5$) nimmt die Intensität dieses Signals (sie entspricht der Konzentration von den gebildeten Produkten) zu. Dieser Sachverhalt kann mit einem Reaktionsmechanismus erklärt werden, in dem ein SO_3^- Radikal in der Lage ist mehr als ein Ag^+ -Ion in elementares Silber zu überführen. Eine weitere Erhöhung des Silber-Anteils zu 1:10 (Azo2: CH_3COOAg) hat gegen dem Verhältnis 1:5 keine deutliche Wirkung mehr auf die Konzentration der Reduktionsprodukte.

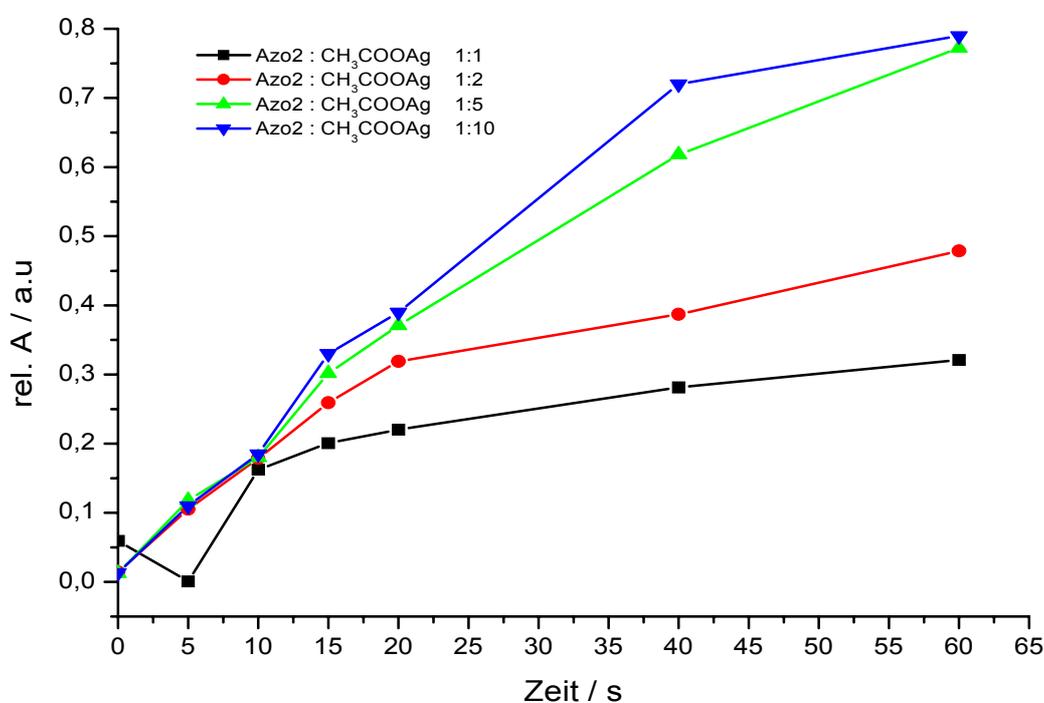


Abb. 12.6: Änderung der Absorption der Reduktionsprodukte bei ausgewählter Wellenlänge (470 nm) für verschiedene Verhältnisse Azo2: CH_3COOAg mit der Zeit.

Da bei der Schichtherstellung mit konzentrierten Lösungen gearbeitet wird, können zusätzliche Stoffe, z.B. Ammonium-Salze die Fällung von gebildeten Silber-Diazosulfonaten (unter Komplex-Bildung) verhindern. Dafür wurden Untersuchungen in Gegenwart von Ammonium-Ionen durchgeführt. Allerdings bringt diese Komplexierung den Nachteil mit sich, dass das Redoxpotenzial des Silber-Ammonium-Komplex $[\text{Ag}^1(\text{NH}_3)_2]^{2+} / [\text{Ag}^0(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ um ca. -0,4 V niedriger ist als das Redoxpotenzial von $(\text{Ag}^1 + 2\text{NH}_3) / (\text{Ag}^0 + 2\text{NH}_3)$ in Lösung ^[127, 129], was die erwünschte Reduktion verhindern kann.

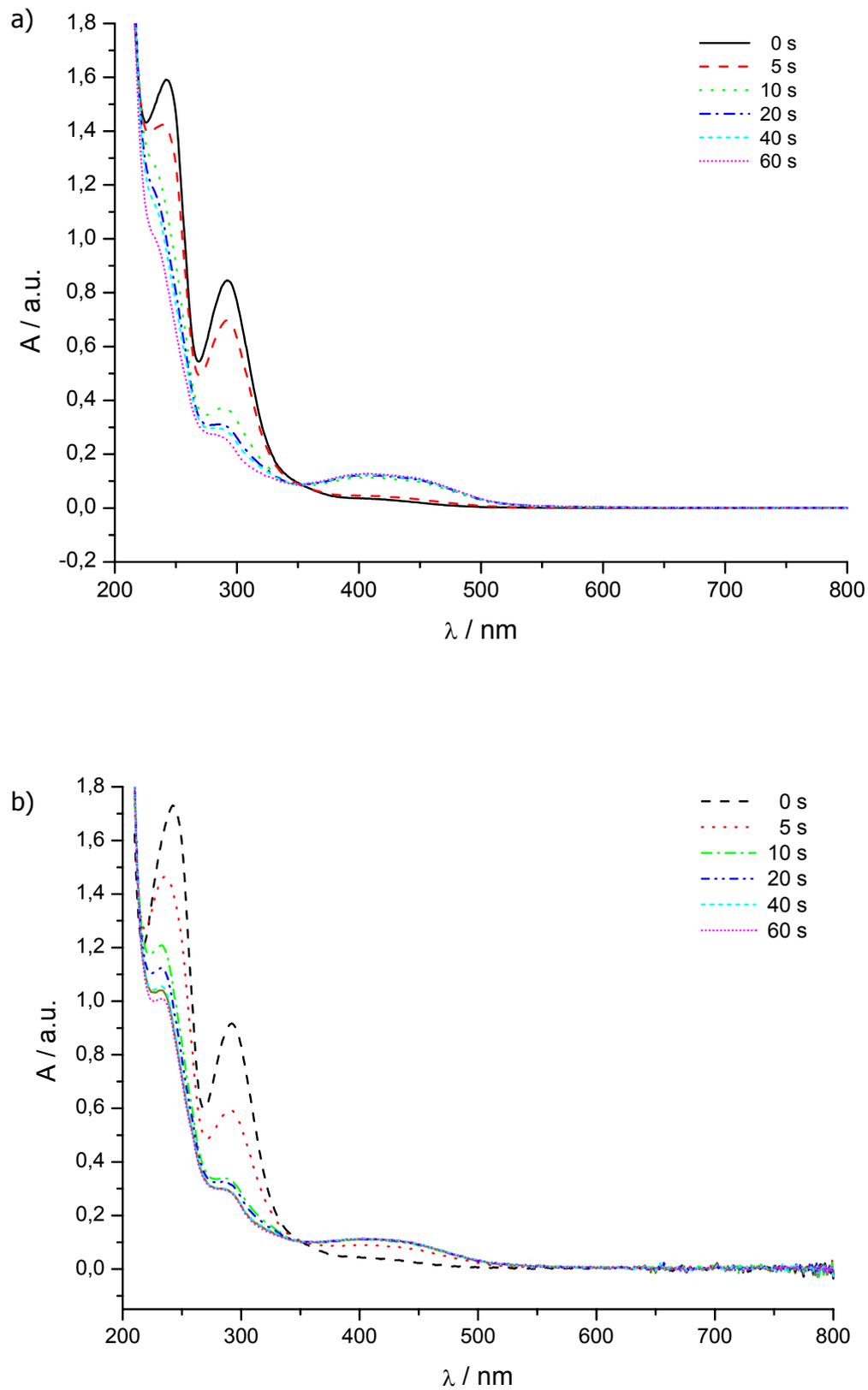


Abb. 12.7: UV-vis Spektren bei der Bestrahlung wässriger Lösungen von a) Azo2: $\text{CH}_3\text{COOAg}:\text{NH}_3$ (1: 5: 10); b) Azo2 : NaOH (1: 10).

Abb. 12.7 zeigt UV-vis Spektren, die während der Bestrahlung von wässriger silberhaltiger Azo2:CH₃COOAg:NH₃-Lösung (1:5:10) (Abb. 12.7a)) und silberfreier Azo2:NaOH-Lösung (1:10) (Abb. 12.7b)) aufgenommen wurden. Der Reaktionsverlauf in beiden Systemen scheint identisch zu sein. Das entstandene Signal bei ca. 430 nm entspricht vermutlich den aus Diazosulfonat gebildeten Azofarbstoffen (vgl. Kap.7, Abb.7.5). Besonders wichtig ist, dass in Gegenwart von Ammonium-Ionen keine Reduktion von Ag⁺-Ionen in Lösung stattfindet. Zur Erklärung bieten sich hier mehrere Möglichkeiten an. Entweder ist das Redoxpotenzial von gebildeten Silber-Ammonium-Komplexen zu niedrig, oder das Silbersalz liegt auf Grund des basischeren Milieus als unreduzierbarer [Ag^I(OH)] Komplex vor. Es ist ebenso möglich, dass unter diesen Bedingungen ein ionischer Zerfallsmechanismus der Diazosulfonate überwiegt und somit keine SO₃⁻ Radikale entstehen.

Diese Ergebnisse konnten mit einem Azo1:CH₃COOAg – System reproduziert werden.

12.4 Untersuchungen zur Schichten-Leitfähigkeit

Die besten Ergebnisse in Lösung wurden bei einem hohen Verhältnis Azo:Silber^I (1:5) erreicht, deshalb wurde bei der Schichtenherstellung mit diesem Verhältnis gearbeitet.

Azo1-Homopolymer wurde zusammen mit der entsprechenden Menge AgNO₃ (in einem Verhältnis Azo1:Silber^I = 1:5) in geringer Menge Wasser (ca. 1g AgNO₃ / 1ml) gelöst. Ausgefallenes Salz, Silber-Diazosulfonat löst sich nach Zugabe von Ammonium-Hydroxid, wobei sich das Verhältnis Silber^I:Ammonium 1:2 ergab. Diese Lösung wurde dann auf das Objektträgerglas getropft und getrocknet. Die erhaltene Schicht wurde dann für 60 s mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Leitfähigkeit der Schichten wurde mit einem Widerstandsmeter (Spannung 12 V) gemessen.

Bei Raumtemperatur bestrahlte Schichten ohne weitere Bearbeitung zeigten einen elektrischen Widerstand im Bereich MΩ, also keine Leitfähigkeit. Diese Silber-Schichten wurden im nächsten Schritt für 1 Minute ausgeheizt. Dieser Prozess soll die elementaren Silberatome zu einer kompakten Schicht anordnen, so dass sie gleichmäßig miteinander im Kontakt stehen. Wie in Abb. 12.8 dargestellt, wurde schon bei einer Temperatur von 280 °C eine gute Leitfähigkeit (Widerstand im Bereich 0,5-1 Ohm) erreicht.

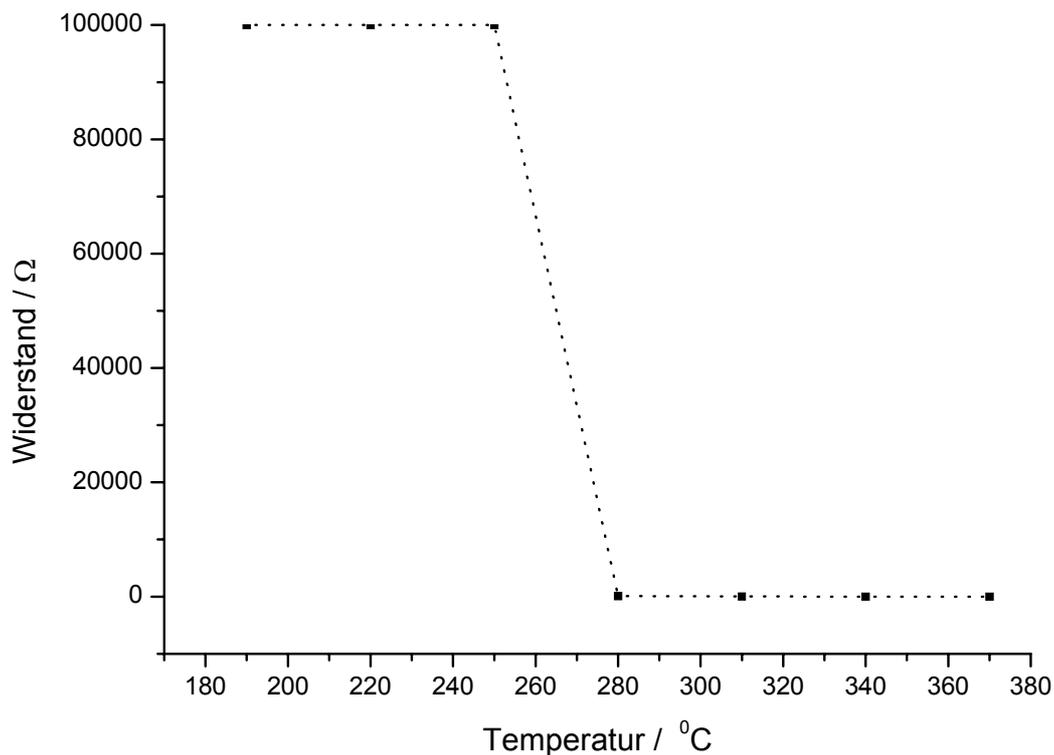


Abb. 12.8: Änderung des Widerstandes der Silber-Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Analoge Untersuchungen von AgNO_3 - und CH_3COOAg -Schichten (ohne Diazosulfonate) ergaben keine leitfähigen Silber-Schichten. Die Untersuchungen von aus niedrigeren Verhältnissen Azo:Silber⁺ (1:1, 1:2) gebildeten Schichten zeigten, dass diese Systeme etwas höhere Temperaturen benötigen, um leitfähig zu werden (bis 300 °C). Die Erhöhung des Silber-Anteils (Azo:Silber⁺, 1:10) verursacht eine Verschlechterung der Schichtbildungseigenschaften und die erhaltenen Widerstandswerte entsprechen denen von anorganischen Salzen (AgNO_3).

12.5 Teil 2 - Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus UV-vis Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- bei der Bestrahlung von wässrigen Lösungen von Silbersalzen entstehen keine (oder nur in sehr geringer Menge) Reduktionsprodukte,
- Photolyseprodukte von Diazosulfonaten sind in der Lage, Ag^+ zu Ag^0 zu reduzieren,
- der Mechanismus dieser Reduktion verläuft über mehrere Schritte (es wurden keine isosbestischen Punkte beobachtet), sehr wahrscheinlich über Silber-Cluster-Bildung,

- das Reaktionsverhältnis Azo:Silbersalz kann mit positivem Ergebnis ab 1:1 bis zu 1:5 variiert werden. Eine weitere Erhöhung des Silberanteils bringt keine entsprechende Erhöhung der Konzentration von Reduktionsprodukten,

- in Gegenwart von Ammonium-Salzen (in basischerem Milieu) findet keine Reduktion in der wässrigen Lösung statt.

Die Untersuchungen zur Leitfähigkeit ergaben, dass die bestrahlten Schichten nach Aufheizung auf 280 °C mit einem Widerstand unter 1 Ohm den elektrischen Strom leiten.

13 Experimenteller Teil

13.1 Allgemeines

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Fluka, Sigma-Aldrich und Merck-Schuchart in unterschiedlichen Reinheitsgraden bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Lösemittel wurden vor der Verwendung über eine 1 m-Füllkörperkolonne rektifiziert. Toluol wurde nach Vortrocknung über KOH mit Natrium unter Rückfluß erhitzt, abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

Das verwendete Monomer AzoT (3-Vinylphenylazo)-Methylmalonodinitril wurde von dem Dipl.-Chem. Thomas Kos synthetisiert und charakterisiert.

Bemerkungen: Die Nummerierung der Atome im Experimentellen Teil zur Zuordnung der NMR-Daten folgt nicht konsequent den Regeln der IUPAC. Darüber hinaus wurde von chemisch äquivalenten Positionen jeweils nur eine nummeriert.

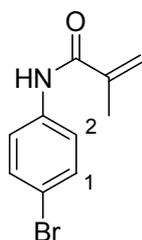
13.2 Geräte und Hilfsmittel

^1H -NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX 300 (300 MHz)
^{13}C -NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX 300 (75 MHz) (alle Verschiebungen δ gegenüber Tetramethylsilan)
RT-FT-ATR-IR-Spektroskopie:	Bruker IFS 55; MCT Detektor
UV-vis Spektroskopie:	Varian Cary 3 Lösemittel: H_2O ; THF
UV-Strahler:	Fa. Dr. Hönle Bluepoint II
Elementaranalysen:	Mikroanalytisches Labor des Anorganisch-chemischen Instituts der technischen Universität München (Leitung M. Barth)
DC-Folien:	Polygram SIL G/UV ₂₅₄ (SiO_2)
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60 der Fluka (0,020-0,063 mm)
Cyclovoltammetrie:	Gamry Instruments, PC4/300 PC-built in Potentiostat-Galvanostat

ESR-Spektroskopie:	Bruker EMX EPR , X-band, TM-110 (ER 4103 TM)
Lichtquelle bei ESR-Experimenten:	HPA 400/30S (400 W, Philips), ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$)
GPC:	Pumpe: Waters 510 UV-Detektor: Waters 486 (254 nm) RI-Detektor: Waters 410
Eluent CHCl_3 :	Flußgeschwindigkeit: 1 mL/min; Säulen: Showa Denko Shodex K-802.5, K-804, K-805; Kalibrierung mit Polystyrol-Standarts
Eluent DMAc:	Flußgeschwindigkeit: 0,5 mL/min; Säulen: PLgel 5 μm MIXED-C und PLgel 5 μm MIXED-E; Kalibrierung mit Polymethylmethacrylat-Standarts

13.3 Amin1

13.3.1 N-(4-Bromophenyl)-2-methylacrylamid



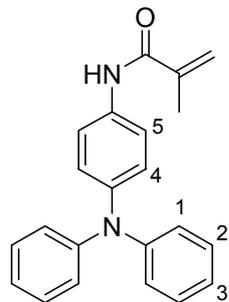
10,32 g (60 mmol) 4-Brom-1-anilin werden zusammen mit 10 mL (75 mmol) Triethylamin in 150 mL Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten wird dazu 6,5 g (65 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur unter 0 °C gehalten wird. Nach 3 Stunden wird Methylenchlorid im Vakuum entfernt und zu dem Rückstand wird ca. 100 mL Ethylacetat zugegeben. Das ungelöste Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung auf ca. 30 mL eingeeengt. Nach Zugabe von Hexan fällt das Produkt unter starkem Rühren aus.

Ausbeute: 8,64 g (60 % bezogen auf 4-Brom-1-anilin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 1,9 – 2,1 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 5,6-5,7 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 5,9-6,0 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 7,6-7,7 (d, 2H, H^1); 7,8-7,9 (d, 2H, H^2); 8,3-8,4 (s, 1H, NH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ in ppm: 19,3 (CH₃); 118,7; 121,7; 122,6; 132,0; 137,3; 142,1 (C_{Arom} und C=C); 164,7 (C=O)

13.3.2 *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-2-methylacrylamid



Präformierung des Katalysators

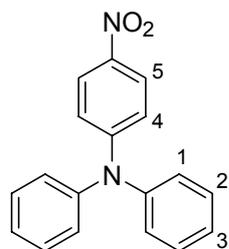
Fall A – 61 mg (0,3 mmol) ($t\text{Bu}$)₃P und 45 mg (1,5 mmol) Pd(dba)₂ werden in 25 mL Toluol unter Stickstoff bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt.

Fall B – 35,5 mg (6,3 mmol) DPPF und 25 mg (2,9 mmol) Pd(dba)₂ werden in 10 mL Toluol unter Stickstoff bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt.

4,8 g (20 mmol) *N*-(4-Bromo-phenyl)-2-methylacrylamid, 8,5 g (50 mmol) Diphenylamin und 2,7 g (28 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 80 mL Toluol gelöst und nach Zugabe von Katalysator (Fall A oder Fall B) wird die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre 6 Stunden bei 95 °C durchgeführt. Auf Grund der sehr geringen Ausbeuten wird das Produkt in beiden Fällen lediglich durch ^1H -NMR und DC identifiziert.

^1H -NMR (DMSO- d_6) δ in ppm: 1,8-1,9 (s, 3H, CH₃); 5,3-5,4 (d, 1H, =CH₂); 5,5-5,6 (d, 1H, =CH₂); 6,7-6,9 (m, 6H, H¹ und H⁴); 7,0-7,15 (t, 2H, H³); 7,35-7,55 (m, 6H, H² und H⁵); 9,5-9,6 (s, 1H, NH)

13.3.3 *N*-(4-Nitrophenyl)diphenylamin



Präformierung des Katalysators

60,9 mg (300 μmol) $(t\text{Bu})_3\text{P}$ und 45,8 mg $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (15 μmol) werden in 50 mL Toluol unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt.

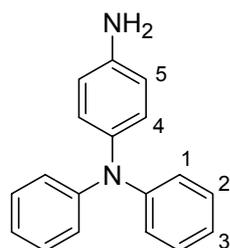
6,53 g (40 mmol) Diphenylamin, 8,08 g (40 mmol) 1-Brom-4-nitrobenzol und 5,38 g Natrium-*tert*-butylat (56 mmol) werden in 70 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion bei 90 °C unter Stickstoffatmosphäre geführt. Nach 2 Stunden werden die wasserlöslichen Stoffe mit Wasser extrahiert. Das Produkt wird aus einer Mischung von Methanol: THF (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,4 g (40 % bezogen auf Diphenylamin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ in ppm: 6,8-6,9 (d, 4H, H^1); 7,1-7,2 (d, 2H, H^3); 7,2-7,3 (d, 2H, H^4); 7,35-7,45 (t, 4H, H^2); 7,9-8,0 (d, 2H, H^5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ in ppm: 121,5; 122,7; 122,9; 124,5 ; 141,6; 142,8; 147,7 (C_{Arom})

13.3.4 4-*N,N*-Diphenylaminoanilin



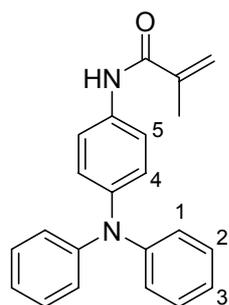
1,85 g (6 mmol) *N*-(4-Nitrophenyl)diphenylamin werden mit 10 g SnCl_2 in 25 mL 15 % Salzsäure bei 110 °C unter Rückfluss umgesetzt. Nach 2 Stunden wird das übrigschüssige SnCl_2 abfiltriert. Zur Lösung wird vorsichtig eine Lösung von NaOH (20 %) zugetropft. Das Produkt fällt bei $\text{pH} = 8 - 8,5$ aus.

Ausbeute: 0,94 g (40 % bezogen auf *N*-(4-Nitrophenyl)diphenylamin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ in ppm: 4,1-4,3 (s, 2H, NH_2); 6,6-6,8 (2d, 4H, H^4 und H^5); 6,95-7,05 (d, 4H, H^1); 7,2-7,3 (d, 2H, H^3); 7,4-7,5 (t, 4H, H^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ in ppm: 116,0; 121,5; 122,6; 122,9; 129,4; 141,1; 142,7 (C_{Arom})

13.3.5 *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-2-methylacrylamid



0,94 g (3,6 mmol) 4-*N,N*-Diphenylaminoanilin werden in 10 mL Methylenchlorid gelöst. Dazu wird 1 mL (7,2 mmol) Triethylamin gegeben. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten wird langsam 0,52 g (5 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft. Nach 2 Stunden wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und zu dem Rückstand werden 10 mL Ethylacetat gegeben. Das ungelöste Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung wird auf ca. 2 mL eingengt. Nach Zugabe von Hexan fällt das Produkt unter starkem Rühren aus.

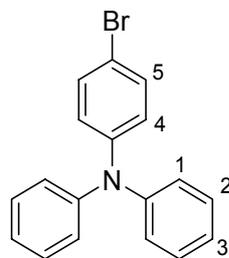
Ausbeute: 0,86 g (73 % bezogen auf 4-*N,N*-Diphenylaminoanilin)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ in ppm: 1,8-1,9 (s, 3H, CH₃); 5,3-5,35 (d, 1H, =CH₂); 5,55-5,6 (d, 1H, =CH₂); 6,7-6,9 (m, 6H, H¹ und H⁴); 7,0-7,15 (t, 2H, H³); 7,35-7,55 (m, 6H, H² und H⁵); 9,5-9,6 (s, 1H, NH)

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ in ppm: 19,3 (CH₃), 118,7; 121,7; 122,6; 132,0; 137,3; 142,1 (C_{Arom} und C=C); 164,7 (C=O)

Elementaranalyse:	gef. C 80,32 %	H 6,18 %	N 8,59 %
	ber. C 80,46 %	H 6,14 %	N 8,53 %

13.3.6 (4-Bromophenyl)-diphenylamin



25 g (102 mmol) Triphenylamin und 19 g (106 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 400 ml Cyclohexan gegeben und unter Rückfluss bei 80 °C gerührt. Nach 10 Stunden wird das Nebenprodukt abfiltriert und dann wird das Cyclohexan im Vakuum entfernt. Das

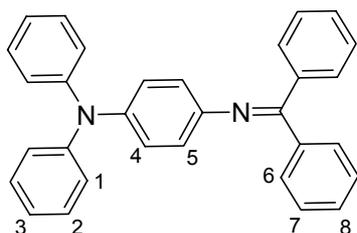
überschüssige braune Öl wird in 350 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wird langsam eingengt, bis das Produkt ausfällt.

Ausbeute: 31,4 g (95 % bezogen auf Triphenylamin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 7,0-7,05 (d, 2H, H^4); 7,10-7,20 (m, 6H, H^1 und H^3); 7,3-7,4 (m, 4H, H^2); 7,40-7,45 (d, 2H, H^5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 120,1; 123,1; 131,4; 132,7; 141,6; 143,7 (C_{Arom})

13.3.7 *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-benzophenonimin



Präformierung des Katalysators

71 mg (12,75 mmol) DPPF und 53 mg (5,8 mmol) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ werden in 15 mL Toluol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 20 Minuten gerührt.

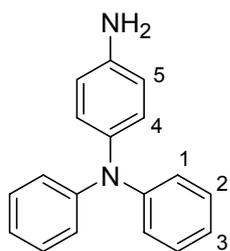
7 g (23,2 mmol) (4-Bromphenyl)-diphenylamin, 5,06 g (28 mmol) Benzophenonimin und 3,12 g (30 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 60 mL Toluol suspendiert. Nach Zugabe des Katalysators wird die Mischung unter Stickstoffatmosphäre bei 95 °C umgesetzt. Nach 2 Stunden werden aus der trüben-orangen Lösung unlösliche Teile abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Methanol wird ein orangenes Pulver erhalten.

Ausbeute: 7,2 g (74 % bezogen auf (4-Bromphenyl)-diphenylamin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 6,7-6,85 (m, 6H, H^1 und H^4); 6,85-6,9 (d, 2H, H^3); 6,9-7,3 (m, 16H, H^2 und H^{5-8})

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 121,5; 122,8; 122,9; 128,6; 129,4; 131,2; 131,4; 140,0; 141,8; 147,9 (C_{Arom}); 164,6 (C_{Imin})

13.3.8 4-(*N,N*-Diphenylamino)anilin



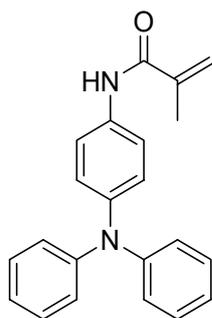
7,2 g (17 mmol) *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-benzophenonimin werden in 100 mL THF gelöst und dazu werden 9 mL 15 % HCl langsam getropft. Nach Zugabe von 25 mL Wasser wird die Lösung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Nebenprodukt wird mit einer Mischung von Ethylacetat: Hexan (2:1, vol.) extrahiert. Die übrige wässrige Phase wird mit einer NaOH Lösung (ca. 10 %) neutralisiert. Das Produkt fällt in leicht basischem Bereich (pH = 8) aus.

Ausbeute: 3,9 g (60 % bezogen auf *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-benzophenonimin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 3,7-4,1 (s, 2H, NH_2); 6,6-6,8 (2d, 4H, H^4 und H^5); 6,95-7,05 (d, 4H, H^1); 7,2-7,3 (d, 2H, H^3); 7,4-7,5 (t, 4H, H^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 116,0; 121,5; 122,6; 122,9; 129,4; 141,1; 142,7 (C_{Arom})

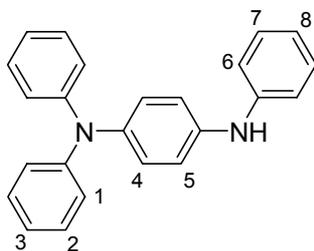
13.3.9 *N*-(4-Diphenylamino-phenyl)-2-methylacrylamid



Die Kupplung mit Methacroylsäurechlorid wird analog zu Weg B durchgeführt.

13.4 Amin2

13.4.1 *N,N,N'*-Triphenylphenylendiamin



Präformierung des Katalysators

142 mg (25 mmol) DPPF und 103 mg (11,6 mmol) Pd(*dba*₂) werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

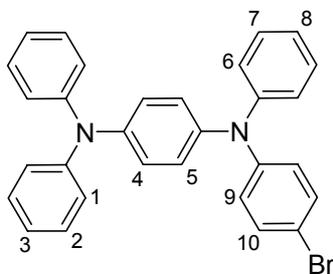
8,5 g (26,2 mmol) (4-Bromophenyl)-diphenylamin, 7,34 g (78,7 mmol) Anilin und 3,12 g (30 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 65 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion bei 90 °C unter Argonatmosphäre über Nacht geführt. Die unlöslichen Teile werden abfiltriert und das Produkt wird durch Flash-Chromatographie (Laufmittel Toluol) gereinigt.

Ausbeute: 7,22 g (82 % bezogen auf (4-Bromophenyl)-diphenylamin)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ in ppm: 4,3-4,45 (s, 1H, NH); 7,12-7,20 (2d, 4H, H⁴ und H⁵); 7,20-7,32 (m, 9H, H¹, H³, H⁶, H⁸), 7,40-7,55 (m, 6H, H², H⁷)

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ in ppm: 117,1; 118,8; 118,9; 121,5; 122,4; 122,7; 129,4; 131,1; 137,6; 141,6 (C_{Arom})

13.4.2 *N,N,N'*-triphenyl-*N'*-(4-bromphenyl)phenylendiamin



Präformierung des Katalysators

71 mg (12,5 mmol) DPPF und 51,5 mg (4,8 mmol) Pd(dba₂) werden in 10 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

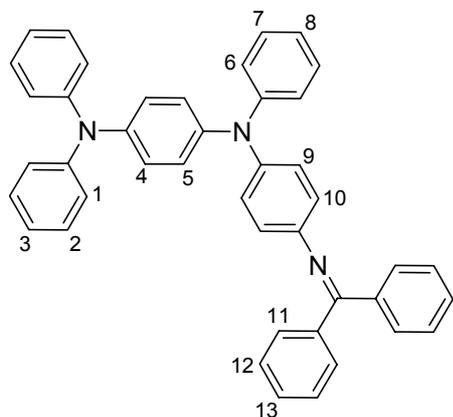
5,5 g (15 mmol) *N,N,N'*-Triphenylphenylendiamin, 10,61 g (45 mmol) 1,4,-Dibromo-benzol und 2,1 g (21 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 50 mL Toluol suspendiert und nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion 12 Stunden bei 95 °C unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die unlöslichen Teile werden abfiltriert. Das erhaltene braune Öl wird durch Chromatographie gereinigt. Das unumgesetzte Addukt, 1,4,-Dibromo-benzol wird in einem ersten Schritt mit Cyclohexan ausgewaschen und das Produkt dann in einem zweitem Schritt mit Toluol als Laufmittel erhalten.

Ausbeute: 6,78 g (92 % bezogen auf *N,N,N'*-Triphenylphenylendiamin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 7,0-7,2 (m, 15H, H¹, H³⁻⁶, H⁸, H⁹); 7,24-7,34 (t, 6H, H² und H⁷); 7,45-7,55 (d, 2H, H¹⁰)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 117,5; 121,5; 122,4; 123,7; 123,8; 129,4; 132,7; 126,0; 140,3; 141,5 (C_{Arom})

13.4.3 *N*-{4-[(Diphenylaminophenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-benzophenonimin



Präformierung des Katalysators

71 mg (12,5 mmol) DPPF und 51,5 mg (4,8 mmol) Pd(dba₂) werden in 10 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

6 g (12,4 mmol) *N,N,N'*-triphenyl-*N'*-(4-bromphenyl)phenylendiamin, 3,4 g (18,5 mmol) Benzophenonimin und 2 g (18,54 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 80 mL Toluol gelöst und nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion unter Argonatmosphäre bei 90 °C

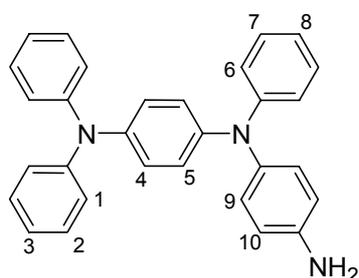
geführt. Nach 2 Stunden werden die unlöslichen Teile abfiltriert und das orange Produkt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,7 g (78 % bezogen auf *N,N,N'*-triphenyl-*N'*-(4-bromphenyl)phenylendiamin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 6,85-6,95 (2d, 4H, H^4 und H^5); 7,0-7,25 (m, 15H, H^1 , H^3 , H^6 , H^8 , H^{11} , H^{13}); 7,25-7,55 (m, 14 H, H^2 , H^7 , H^9 , H^{10} , H^{12})

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 121,5; 122,4; 122,9; 123,2; 128,7; 129,7; 130,8; 131,1; 136,1; 140,1; 141,9; 147,6 (C_{Arom}); 164,6 (C_{Imin})

13.4.4 *N,N,N'*-Triphenyl-*N'*-(4-aminophenyl)phenylendiamin



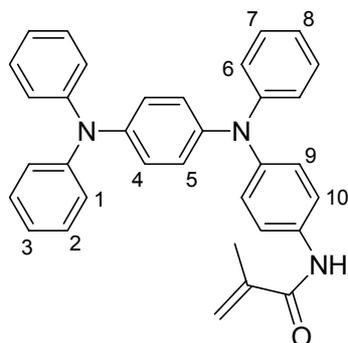
5,7 g (9,7 mmol) *N*-{4-[(Diphenylaminophenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-benzophenonimin werden in 70 mL THF gelöst. Dazu werden 5 mL 15 % HCl langsam zugetropft, und nach Zugabe 15 mL Wasser wird die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zu dem Rest wird ca. 50 mL Methanol zugegeben und die unlöslichen Teile werden abfiltriert. Das weiße Produkt fällt aus eingeeengter Lösung aus.

Ausbeute: 3,38 g (82 % bezogen auf *N*-{4-[(Diphenylaminophenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-benzophenonimin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 4,0-4,3 (s, 2H, NH_2); 6,9-6,95 (2d, 4H, H^4 und H^5); 7,0-7,2 (m, 12H, H^1 , H^3 , H^6 , H^8 , H^9 , H^{10}); 7,25-7,4 (m, 6H, H^2 und H^7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 116,1; 121,5; 121,9; 122,4; 122,8; 129,4; 131,6; 136,1; 141,1; 141,6 (C_{Arom})

13.4.5 *N*-{4-[(4-Diphenylamino-phenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-2-methylacrylamid



3,4g (8 mmol) *N,N,N'*-Triphenyl-*N'*-(4-aminophenyl)phenylendiamin werden zusammen mit 2 mL Triethylamin in 35 mL Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten werden dazu 1,3 mL (ca. 13 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur unter 0 °C gehalten wird. Nach 3 Stunden wird Methylenchlorid in Vakuum entfernt und zu dem Rückstand wird ca. 25 mL Ethylacetat zugegeben. Das ungelöste Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung auf ca. 5 mL eingengt. Nach Zugabe von Hexan fällt das Produkt unter starkem Rühren aus.

Ausbeute: 2,9 g (73 % bezogen auf *N,N,N'*-Triphenyl-*N'*-(4-aminophenyl)phenylendiamin)

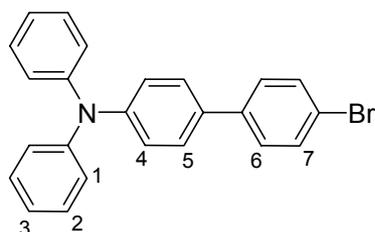
¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ in ppm: 1,85-1,95 (s, 3H, CH₃); 5,6-5,6 (s, 1H, =CH₂); 6,15-6,15 (s, 1H, =CH₂); 6,9-6,95 (2d, 4H, H⁴ und H⁵); 7,05-7,20 (m, 11H, H¹, H³, H⁶, H⁸, H⁹); 7,2-7,35 (t, 6H, H², H⁷); 7,4-7,55 (d, 2H, H¹⁰)

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ in ppm: 19,3 (CH₃); 121,3; 121,5; 121,8; 122,6; 122,9; 129,6; 132,6; 137,0; 138,2; 140,2; 141,8 (C_{Arom} und C=C); 168,1 (C=O)

Elementaranalyse:	gef. C 83,62 %	H 6,18 %	N 8,43 %
	ber. C 82,40 %	H 5,90 %	N 8,48 %

13.5 Amin3

13.5.1 4-Brom-4'-(*N,N*-diphenylamino)biphenyl



Präformierung des Katalysators

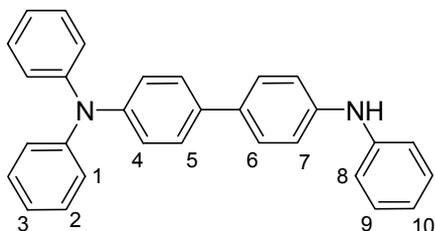
142 mg (25 mmol) DPPF und 103 mg (11,6 mmol) Pd(dba₂) werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

5 g Diphenylamine (30 mmol), 27 g 4,4'-Dibromobiphenyl (90 mmol) und 3,6 g Natrium-*tert*-butylat (36 mmol) werden zusammen in 150 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion bei 90 °C unter Argonatmosphäre über Nacht geführt. Die unlöslichen Teile werden abfiltriert, und die Lösung wird in Vakuum eingeeengt. Zu weiterer Reinigung der Reaktionsmischung wird die Säulechromatographie verwendet. Das unumgesetzte Addukt, 4,4'-Dibromobiphenyl wird in einem ersten Schritt mit Cyclohexan ausgewaschen und das Produkt im zweiten Schritt mit Toluol:Cyclohexan (1:1, vol.) erhalten. Ausbeute: 11,28 g (94 % bezogen auf Diphenylamin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 6,8-7,15 (m, 8H, H¹, H³, H⁴); 7, 15-7,3 (t, 4H, H²); 7,3-7,55 (m, 6H, H⁵, H⁶, H⁷)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 121,5; 122,0; 122,5; 128,3; 129,4; 131,1; 132,3; 135,6; 140,5; 141,6 (C_{Arom})

13.5.2 *N,N,N*-Triphenylbenzidin



Präformierung des Katalysators

142 mg (25 mmol) DPPF und 103 mg (11,6 mmol) Pd(dba₂) werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

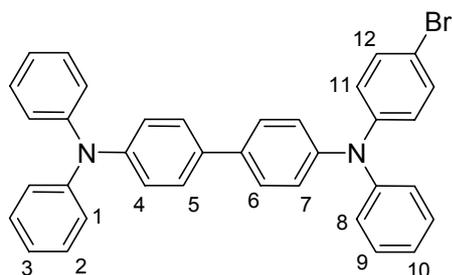
11,28 g (28,2 mmol) 4-Brom-4'-(*N,N*-diphenylamino)biphenyl, 7,87 g Anilin (84,6 mmol) und 3,6 g Natrium-*tert*-butylat (36 mmol) werden zusammen in 150 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion bei 90 °C unter Argonatmosphäre über Nacht geführt. Die unlöslichen Teile werden abfiltriert, und die Lösung wird im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird durch Säulechromatographie (Laufmittel Toluol, R_F = 0,9) gereinigt.

Ausbeute: 10,03 g (83 % bezogen auf 4-Brom-4'-(*N,N*-diphenylamino)biphenyl)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 7,25-7,45 (m, 13H, H^1 , H^3 , H^4 , H^7 , H^8 , H^{10}); 7,5-7,6 (t, 6H, H^2 und H^9); 7,65-7,8 (m, 4H, H^5 und H^6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 117,7; 118,1; 118,4; 121,5; 121,9; 125,1; 128,3; 129,4; 131,5; 140,6; 141,6; 141,9; 143,1 (C_{Arom})

13.5.3 *N,N,N'*-Triphenyl-*N*-(4-bromphenyl)benzidin



Präformierung des Katalysators

142 mg (25 mmol) DPPF und 103 mg (11,6 mmol) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

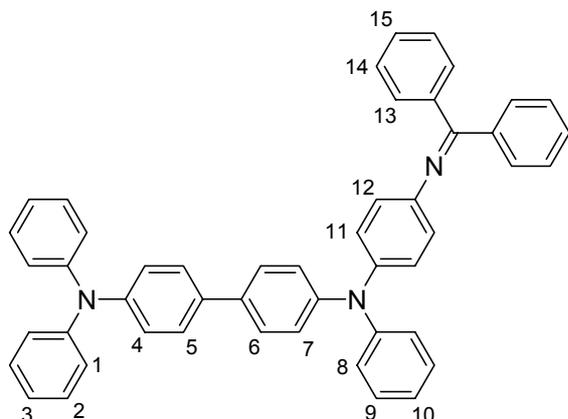
9,65 g (23,4 mmol) *N,N,N'*-Triphenylbenzidin, 16,41 g (70 mmol) 1,4-Dibrombenzol und 3,2 g Natrium-*tert*-butylat (32 mmol) werden zusammen in 100 mL Toluol suspendiert. Nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion bei 90 °C unter Argonatmosphäre 24 Stunden durchgeführt. Die unlöslichen Teile werden abfiltriert, und die Lösung wird im Vakuum eingeeengt. Zur Abtrennung des Produkts von unumgesetztem Addukt wird die Säulechromatographie verwendet. In einem ersten Schritt wird 1,4-Dibrombenzol mit Cyclohexan eluiert, danach läuft das Produkt in Toluol mit einem $R_F = 0,9$.

Ausbeute: 10,77 g (81 % bezogen auf *N,N,N'*-Triphenylbenzidin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 6,9-7,15 (m, 15H, H^1 , H^3 , H^4 , H^7 , H^8 , H^{10} , H^{11}); 7,15-7,30 (m, 6H, H^2 und H^9); 7,30-7,40 (m, 6H, H^5 , H^6 , H^{12})

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 117,7; 121,6; 122,1; 122,9; 123,8; 128,3; 128,5; 130,2; 132,9; 140,3; 140,8; 141,8 (C_{Arom})

13.5.4 *N*-{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino}-phenyl}benzophenonimin



Präformierung des Katalysators

142 mg (25 mmol) DPPF und 103 mg (11,6 mmol) Pd(dba₂) werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

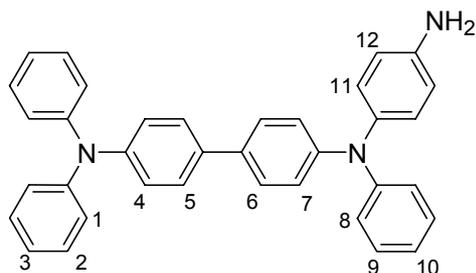
10,75 g (19 mmol) *N,N,N'*-Triphenyl-*N*-(4-bromphenyl)benzidin, 4,81 g (26,6 mmol) Benzophenonimin und 2,7 g Natrium-*tert*-butylat (27 mmol) werden zusammen in 100 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe des Katalysators wird die Reaktion bei 90 °C unter Argonatmosphäre 4 Stunden durchgeführt. Die unlöslichen Teile werden abfiltriert, und die Lösung wird im Vakuum eingeeengt. Das orange Produkt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 12,08 g (95 % bezogen auf *N,N,N'*-Triphenyl-*N*-(4-bromphenyl)benzidin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 6,85-7,15 (m, 13H, H¹, H³, H⁴, H⁷, H⁸, H¹⁰); 7,15-7,30 (m, 16H, H², H⁹, H¹³⁻¹⁵); 7,30-7,55 (m, 8H, H⁵, H⁶, H¹¹, H¹²)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 121,6; 122,1; 122,9; 123,1; 128,3; 128,4; 131,0; 131,6; 140,1; 140,5; 141,6; 147,6 (C_{Arom}); 166,3 (C_{Imin})

13.5.5 *N,N,N'*-Triphenyl-*N*-(4-aminophenyl)benzidin



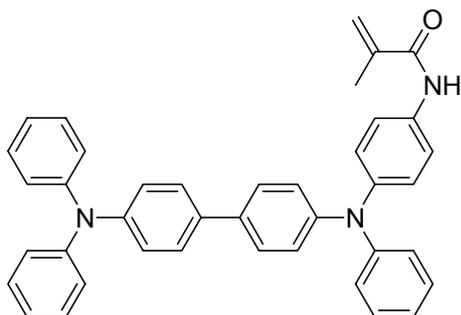
12,04 g (18,05 mmol) *N*-{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino}-phenyl}benzophenonimin werden in 150 mL THF gelöst. Dazu werden 10 mL 15 % HCl langsam zugegeben, und nach Zugabe von 25 mL Wasser wird die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Minuten wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zu dem Rest werden ca. 50 mL Methanol zugegeben und die unlöslichen Teile danach abfiltriert. Das weiße Produkt fällt aus eingedampfter Lösung aus.

Ausbeute: 7,10 g (78 % bezogen auf *N*-{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino}-phenyl}benzophenonimin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 4,2-4,35 (s, 2H, NH_2); 6,85-7,15 (m, 17H, H^1 , H^3 , H^4 , H^7 , H^8 , H^{10-12}); 7,15-7,30 (t, 6H, H^2 und H^9); 7,30-7,45 (d, 4H, H^5 und H^6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 116,0; 121,6; 122,1; 122,9; 123,1; 128,3; 129,5; 131,1; 129,5; 131,2; 131,6; 140,5; 141,1; 141,8 (C_{Arom})

13.5.6 *N*-{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino}-phenyl}-2-methylacrylamid



7,1 g (14,1 mmol) *N,N,N'*-Triphenyl-*N*-(4-aminophenyl)benzidin werden zusammen mit 4 mL Triethylamin in 65 mL Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten werden dazu 2,3 mL (ca. 23 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugegeben, so dass die Reaktionstemperatur unter 0 °C gehalten wird. Nach 4 Stunden wird Methylenchlorid im Vakuum entfernt und zu dem Rückstand werden ca. 50 mL Ethylacetat gegeben. Das ungelöste Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung auf ca. 10 mL eingedampft. Das leicht gelbe Produkt fällt unter starkem Rühren in Ethanol aus.

Ausbeute: 5,91 g (69 % bezogen auf *N,N,N'*-Triphenyl-*N*-(4-aminophenyl)benzidin)

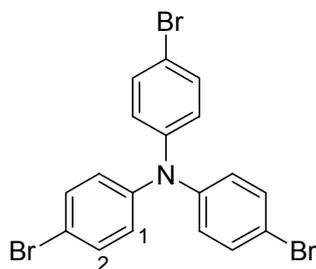
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 1,9 – 2,1 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 5,6-5,7 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 5,9-6,0 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 6,85-7,15 (m, 17H, H^1 , H^3 , H^4 , H^7 , H^8 , H^{10-12}); 7,15-7,30 (t, 6H, H^2 und H^9); 7,30-7,45 (d, 4H, H^5 und H^6); 8,7-8,9 (s, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 19,4 (CH_3); 121,3; 121,6; 122,7; 128,6; 129,5; 131,2; 132,6; 127,4; 140,3; 140,6; 141,6 (C_{Arom} und $\text{C}=\text{C}$); 164,6 ($\text{C}=\text{O}$)

Elementaranalyse:	gef. C 84,92 %	H 6,32 %	N 7,22 %
	ber. C 84,03 %	H 5,82 %	N 7,35 %

13.6 Amin4

13.6.1 Tris-(4-bromophenyl)-amin



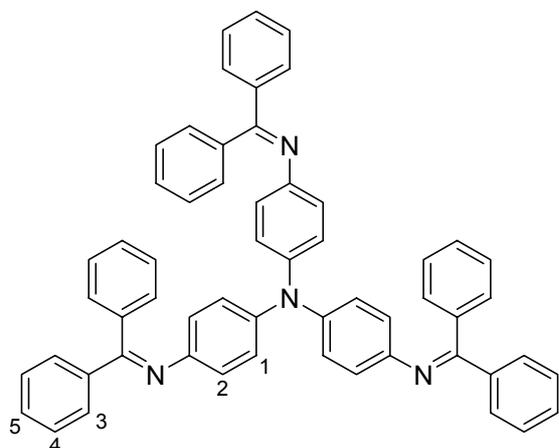
10 g (40,8 mmol) Triphenylamin und 23,3 g (130 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 600 ml Cyclohexan gegeben und unter Rückfluss bei 80 °C gerührt. Nach 30 Stunden wird das Nebenprodukt abfiltriert und das Cyclohexan wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 19,31 g (98 % bezogen auf Triphenylamin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 7,0-7,3 (d, 6H, H^1); 7,5-7,8 (d, 6H, H^2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 118,9; 123,7; 132,8; 142,1 (C_{Arom})

13.6.2 Tris-(4-benzophenonimin)-triphenylamin



Präformierung des Katalysators

142 mg (25 mmol) DPPF und 103 mg (11,6 mmol) Pd(dba₂) werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Argon bei Raumtemperatur 20 Minuten gerührt.

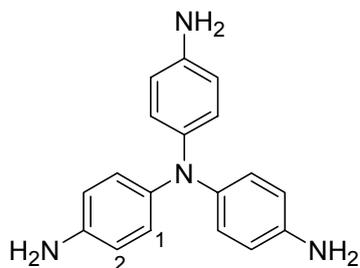
10 g (21 mmol) Tris-(4-bromophenyl)-amin, 14,23 g (78,8 mmol) Benzophenonimin und 7,5 g (75 mmol) Natrium-*tert*-butylat werden in 150 mL Toluol suspendiert. Nach Zugabe des Katalysators wird die Mischung unter Argonatmosphäre bei 95 °C umgesetzt. Nach 12 Stunden werden aus der Lösung unlösliche Teile abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Das tieforange Produkt fällt in Methanol aus.

Ausbeute: 15,21 g (92 % bezogen auf Tris-(4-bromophenyl)-amin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 7,25-7,35 (d, 6H, H¹); 7,35-7,45 (d, 6H, H²); 7,45-7,6 (m, 18H, H⁴ und H⁵); 7,65-7,75 (d, 12H, H³)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 122,9; 123,1; 128,6; 131,2; 131,7; 140,1; 147,6 (C_{Arom}); 164,8 (C_{Imin})

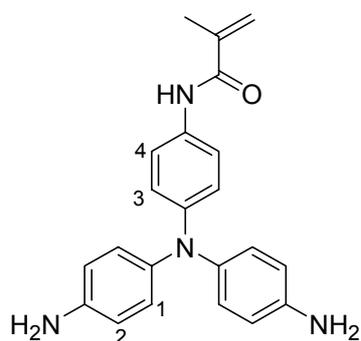
13.6.3 Tris(4-Aminophenyl)amin



15,12 g (19,32 mmol) Tris-(4-benzophenonimin)-triphenylamin werden in 200 mL THF gelöst. Nach Zugabe von 30 mL 15 % HCl fällt das Produkt aus der Lösung als Chlorid aus. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst und durch Zusatz von NaOH-Lösung auf pH 8-8,5 gebracht. Dabei fällt das Produkt aus. Ausbeute: 3,7 g (66 % bezogen auf Tris-(4-benzophenonimin)-triphenylamin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 3,0-4,2 (s, 6H, NH₂); 6,9-7,05 (d, 6H, H¹); 7,1-7,25 (d, 6H, H²)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 116,0; 122,3; 131,6; 141,5 (C_{Arom})

13.6.4 N-{4-[Bis-(4-amino-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid

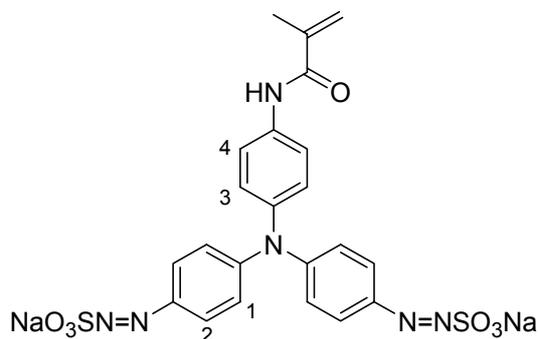
3,7 g (12,75 mmol) Tris(4-Aminophenyl)amin werden zusammen mit 8,5 mL Triethylamin in 65 mL Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach 10 Minuten werden dazu 1,3 mL (ca. 1,3 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur unter 0 °C gehalten wird. Nach 2 Stunden wird Methylenchlorid im Vakuum entfernt und zu dem Rückstand werden ca. 50 mL Ethylacetat gegeben. Das ungelöste Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und die Lösung auf ca. 10 mL eingengt. Das Produkt fällt in einer Mischung Ethylacetat:Hexan (1:2, vol.) aus und wird anschließend durch eine Säulenchromatographie (Laufmittel: Etylacetat:Triethylamin (20:1, vol.) von den Nebenprodukten gereinigt.

Ausbeute: 3,61 g (79 % bezogen auf Tris(4-Aminophenyl)amin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 1,9 – 2,1 (s, 3H, -CH $_3$); 3,5-3,75 (s, 4H, NH $_2$); 5,6-5,7 (d, 1H, =CH $_2$); 5,9-6,0 (d, 1H, =CH $_2$); 6,7-6,85 (d, 4H, H 1); 6,85-7,0 (2d, 6H, H 2 und H 3); 7,0-7,1 (d, 2H, H 4); 8,7-8,85 (s, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 20,3 (CH $_3$); 98,0; 116,2; 122,4; 131,9; 142,4; 155,4 (C $_{\text{Arom}}$ und C=C); 182,7 (C=O)

13.6.5 *N*-{4-[Bis-(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid



3,6 g (10,07 mmol) *N*-{4-[Bis-(4-amino-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid werden in 30 mL 10 % HCl gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird eine äquimolare Menge von Natriumnitrit (1,39 g, 20,14 mmol) in wässriger Lösung (2,5 mL) gegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird die entstandene Lösung zu einer Lösung von 2,6 g (20 mmol) Na₂SO₃ und 6 g (56 mmol) Na₂CO₃ in 60 mL Wasser schnell zugegeben. Das gelbe Produkt fällt nach Abkühlung aus und wird aus einer Mischung Wasser:Ethanol (1:2, vol.) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,2 g (70 % bezogen auf *N*-{4-[Bis-(4-amino-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 1,9 – 2,1 (s, 3H, -CH₃); 5,6-5,7 (d, 1H, =CH₂); 5,9-6,0 (d, 1H, =CH₂); 6,7-6,85 (d, 4H, H¹); 6,85-7,0 (2d, 2H, H³); 7,0-7,1 (d, 2H, H⁴); 7,6-7,75 (d, 2H, H²); 8,6-8,75 (s, 1H, NH)

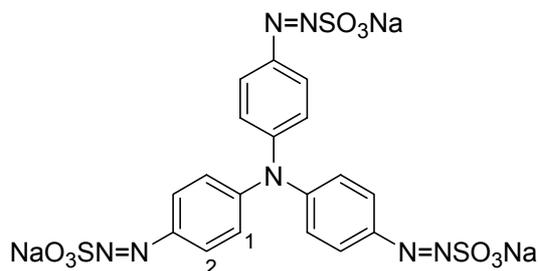
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 20,2 (CH₃); 98,1; 106,3; 116,2; 122,5; 131,9; 142,4; 155,9 (C_{Arom} und C=C); 188,1 (C=O)

Elementaranalyse: gef. C 47,98 % H 3,91 % N 9,64 %

ber. C 47,14 % H 3,24 % N 10,00 % Na 8,20 % S 11,44 %

13.7 Amin5

13.7.1 Tris(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)amin



3,7 g (12,75 mmol) Tris(4-Aminophenyl)amin werden in 50 mL 10 % HCl gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wird eine äquimolare Menge von Natriumnitrit (2,63 g 38,25 mmol) in wässriger Lösung (5 mL) gegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird die entstandene Lösung zu einer Lösung von 5,12 g (40 mmol) Na₂SO₃ und 12 g (112 mmol) Na₂CO₃ in 150 mL Wasser schnell zugegeben. Das gelbe Produkt fällt aus eingeeengter Lösung aus.

Ausbeute: 7,26 g (88 % bezogen auf Tris(4-Aminophenyl)amin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 6,7-6,85 (d, 6H, H¹); 7,5-7,6 (d, 6H, H²)

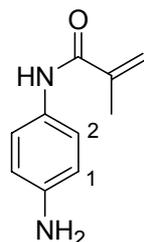
¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 116,6; 121,8; 132,5; 149,3 (C_{Arom})

Elementaranalyse: gef. C 37,01 % H 2,33 % N 9,03 %

ber. C 36,43 % H 2,04 % N 9,44 % Na 11,62 % S 16,21 %

13.8 Azo1

13.8.1 Aminophenylmethacrylamid

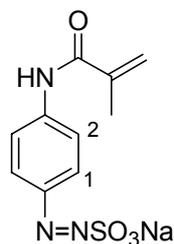


10,87 g (100 mmol) Phenylendiamin und 20 mL Triethylamin (150 mmol) werden in 200 mL Methylenchlorid gelöst und in einem Kochsalz/Eis-Bad auf -5 °C abgekühlt. Dazu wird eine Lösung von 10,45 g (100 mmol) in 40 mL Methylenchlorid getropft. Nach 3 Stunden wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Aceton gelöst. Das ausgefällte Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Laufmittel Ethylacetat: Hexan (2:1, vol.) gereinigt.

Ausbeute: 2,65 g (15 % bezogen auf Phenylendiamin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 1,85-1,95 (s, 3H, -CH₃); 3,45-3,70 (s, 2H, NH₂); 5,45-5,55 (d, 1H, =CH₂); 5,65-5,70 (d, 1H, =CH₂); 6,4-6,5 (d, 1H, H¹); 7,4-7,5 (d, 1H, H²); 9,5-9,75 (s, 1H, NH)

13.8.2 Natrium-4-methacrylaminophenyldiazosulfonat



Weg A:

Das Zwischenprodukt 4-Aminophenylmethacrylamid (2,65 g, 15 mmol) wird in 20 mL 10 % Salzsäure gelöst und auf 0° C gekühlt. Dazu wird eine äquimolare Menge von Natriumnitrit (1,035 g, 15 mmol) in wässriger Lösung (3 mL) zugetropft. Nach 10 Minuten wird die entstandene Lösung zu einer Lösung von 1,9 g (15 mmol) Na₂SO₃ und 3 g (28 mmol) Na₂CO₃ in 60 mL Wasser zugegeben. Das gelbe Produkt fällt nach Abkühlung aus und wird aus einer Mischung von Ethanol: Wasser (1:2, vol.) umkristallisiert.

Ausbeute: 3,05 g (70 % bezogen auf 4-Aminophenylmetacrylamid)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 1,85-1,95 (s, 3H, -CH₃); 3,45-3,70 (s, 2H, NH₂); 5,45-5,55 (d, 1H, =CH₂); 5,65-5,70 (d, 1H, =CH₂); 6,8-6,9 (d, 1H, H¹); 7,4-7,5 (d, 1H, H²); 9,1-9,15 (s, 1H, NH)

Elementaranalyse: gef. C 40,98 % H 3,61 % N 14,64 % Na 7,63 %

ber. C 41,24 % H 3,46 % N 14,43 % Na 7,89 % S 11,01 %

Weg B:

Zu 7,51 g (50 mmol) 4-Aminoacetanilid werden 50 mL Wasser und 15 mL 37 % (rauchende) Salzsäure zugegeben und auf 0 °C abgekühlt. Dazu wird eine eisgekühlte Lösung von 3,4 g (50 mmol) Natriumnitrit in 8 mL Wasser zugetropft. Nach 15 Minuten werden ungelöste Teile abfiltriert, und die entstandene dunkelbraune Lösung wird zu einer Lösung von 10,5 g Natriumsulfit (50 mmol) und 20 g Natriumcarbonat (190 mmol) in 80 mL Wasser gegeben. Sofort fällt ein Feststoff aus, der nach 30 Minuten abfiltriert wird.

Das Zwischenprodukt wird in 80 mL Wasser gelöst und nach Zugabe von 4 g NaOH (100 mmol) auf 50 °C erhitzt. Nach einer Stunde wird die Lösung auf 0 °C gekühlt und mit HCl neutralisiert. Dazu wird eine Lösung von 16,8 g (200 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 200 mL Wasser langsam zugegeben. Anschließend werden 7,5 mL (75 mmol)

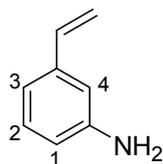
Methacrylsäurechlorid zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur bei 0 °C gehalten wird. Die Lösung wird eine Stunde bei 0 °C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende wird die Lösung auf etwa 150 mL eingeeengt, das Produkt abfiltriert und getrocknet. Nach zweimaliger Umkristallisation aus einer Mischung von Ethanol-Wasser (1:1, vol.) wird ein gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 7,1 g (48 % bezogen auf Aminoacetanilid.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 1,85-1,95 (s, 3H, -CH₃); 5,45-5,55 (d, 1H, =CH₂); 5,65-5,70 (d, 1H, =CH₂); 6,8-6,9 (d, 1H, H¹); 7,4-7,5 (d, 1H, H²); 9,1-9,15 (s, 1H, NH)

13.9 Azo2

13.9.1 Aminostyrol

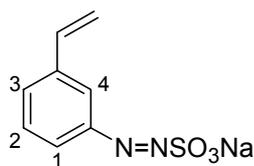


50 g (364 mmol) 3-(1-Hydroxy)-ethylanilin werden zur Dehydratisierungsreaktion im Hochvakuum durch ein Heizrohr (t = 270 °C), das einen Al₂O₃ – Katalysator enthält, bei 80 °C destilliert. Das zitronengelbe 3-Aminostyrol wird in der gekühlten Vorlage aufgefangen und durch Destillation gereinigt.

Ausbeute: 38,5 g (87 % bezogen auf 3-(1-Hydroxy)-ethylanilin)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 4,25-4,5 (s, 2H, NH₂); 5,3-5,5 (d, 1H, =CH₂); 5,75-5,85 (d, 1H, =CH₂); 6,4-6,55 (q, 1H, =CH-); 6,45-6,5 (d, 1H, H¹); 6,5-6,6 (s, 1H, H⁴); 6,7- 7,85 (m, 2H, H² und H³)

13.9.2 Natrium-3-Vinylphenyldiazosulfonat



11,9 g (100 mmol) 3-Aminostyrol werden in 100 mL 10 % Salzsäure aufgelöst und auf 0° C abgekühlt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von 6,9 g (100 mmol) Natriumnitrit in 10

mL Wasser zugetropft. Nach 10 Minuten wird die entstandene Lösung zu einer gesättigten Lösung von 25 g (198 mmol) Natriumsulfit schnell zugegeben. Das Produkt fällt sofort aus und kann ohne Umkristallisierung direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

Ausbeute: 15,6 g (63 % bezogen auf 3-Aminostyrol)

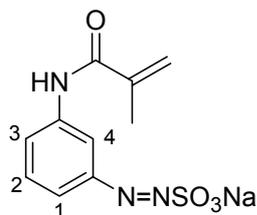
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 5,3-5,5 (d, 1H, =CH₂); 5,75-5,85 (d, 1H, =CH₂); 6,4-6,55 (q, 1H, =CH-); 6,4-6,45 (d, 1H, H¹); 6,55-6,65 (s, 1H, H⁴); 6,75- 7,90 (m, 2H, H² und H³)

Elementaranalyse: gef. C 40,82 % H 3,25 % N 11,62 % Na 9,73 %

ber. C 41,03 % H 3,01 % N 11,96 % Na 9,82 % S 13,69 %

13.10 Azo3

13.10.1 Natrium-3-methacrylaminophenyldiazosulfonat



7,51 g (50 mmol) 3-Aminoacetanilid werden in 50 mL Wasser mit 15 mL 37 % (rauchende) Salzsäure aufgelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dazu wird eine eisgekühlte Lösung von 3,4 g (50 mmol) Natriumnitrit in 8 mL Wasser zugetropft. Nach 20 Minuten werden ungelöste Teile abfiltriert. Die entstandene Lösung wird zu einer Lösung von 10,5 g Natriumsulfit (50 mmol) und 20 g Natriumcarbonat (190 mmol) in 80 mL Wasser zugegeben. Nach 45 Minuten wird die Lösung auf 50 mL eingengt. Nach Zugabe von 50 mL Ethanol fallen restliche anorganische Salze aus, die abfiltriert werden. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt. Der Rest wird in 80 mL Wasser gelöst und nach Zugabe von 4 g NaOH bei 50 °C gerührt. Nach 2 Stunden wird die tiefrote Lösung auf 0 °C abgekühlt und mit 10 % Salzsäure vorsichtig neutralisiert. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 16,8 g (200 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 200 mL Wasser gegeben (Schaumbildung). Anschließend werden 7,5 mL (75 mmol) Methacrylsäurechlorid zugetropft und die Lösung bei 0 °C gerührt. Nach 3 Stunden wird die Lösung eingengt und nach Zugabe von Ethanol werden die ausgefällten anorganischen Salze abfiltriert. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Ethanol erhält man ein orangefarbenes Pulver.

Ausbeute: 8,3 g (57 % bezogen auf 3-Aminoacetanilid)

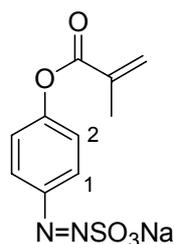
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 1,85-1,95 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 5,4-5,5 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 5,7-5,8 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 6,4-6,55 (d, 1H, H^1); 6,6-6,65 (s, 1H, H^4); 6,75- 7,90 (m, 2H, H^2 und H^3); 8,7-8,9 (s, 1H, NH)

Elementaranalyse: gef. C 40,98 % H 3,22 % N 14,21 % Na 7,69 %

ber. C 41,24 % H 3,46 % N 14,43 % Na 7,89 % S 11,01 %

13.11 Azo4

13.11.1 Natrium-4-methacryloxyphenyldiazosulfat



10,9 g (100 mmol) 4-Hydroxyanilin werden in 100 mL 10 % Salzsäure aufgelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dazu wird eine Lösung von 6,9 g (100 mmol) Natriumnitrit in 20 mL Wasser getropft. Nach 20 Minuten werden die ungelösten Teile abfiltriert, und die übrige braune Lösung wird zu einer Lösung von 40 g (317 mmol) Natriumsulfit in 150 mL Wasser zugegeben. Nach einer Stunde wird die Lösung auf 100 mL eingeeengt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Das ausgefallene gelbe Produkt wird abfiltriert und direkt in 150 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 6 g (150 mmol) NaOH gegeben und auf 0 °C abgekühlt. Dazu werden 10 mL (100 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft. Nach 2 Stunden wurde ein gelbes Pulver abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 3,9 g (26 % bezogen auf 4-Hydroxyanilin)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ in ppm: 1,85-1,95 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 5,45-5,55 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 5,7-5,8 (d, 1H, $=\text{CH}_2$); 6,9-7,0 (d, 1H, H^1); 7,45-7,55 (d, 1H, H^2)

Elementaranalyse: gef. C 40,93 % H 3,27 % N 9,56 % Na 7,79 %

ber. C 41,10 % H 3,10 % N 9,59 % Na 7,87 % S 10,97 %

13.12 Experimentelle Bedingungen der Copolymerisation von Amin1 mit AzoT

Die Monomere werden zur Polymerisation in folgenden Verhältnissen eingesetzt:

Polymer (Amin1:AzoT)	Amin1	AzoT	AIBN	THF / mL
1 : 1	533 mg (1,625 mmol)	314 mg (1,526 mmol)	-	5
3 : 1	809 mg (2,464 mmol)	171 mg (812 mmol)	-	5
3 : 1	809 mg (2,464 mmol)	171 mg (812 mmol)	-	2,5
5 : 1	1773 mg (5,4 mmol)	227 mg (1,08 mmol)	-	5
5:1 +Initiator	1773 mg (5,4 mmol)	227 mg (1,08 mmol)	8,4 mg (32 mmol)	5

Nach mehrmaliger Entgasung werden die Polymerisationen bei 80°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach der gewünschten Reaktionszeit werden die Polymerisationen mit Luftsauerstoff abgebrochen und die Polymere in Methanol (20-fachs Volumen bezüglich THF) ausgefällt.

Charakterisierung der Polymere am Beispiel von (Amin1:AzoT=1:1) –Polymer:

¹H-NMR (CDCl₃) δ in ppm: 0,75-2,35 (-CH₃, -CH₂ und CH Einheiten); 6,40-7,10 (H-Aromat.); 8,8-9,0 (NH)

13.13 Experimentelle Bedingungen der Copolymerisation von Azo1 mit MMA

Die Monomere werden mit Initiator zur Polymerisation in folgenden Verhältnissen eingesetzt:

Polymer Azo1: MMA	Azo1	MMA	AIBN	Wasser : Dioxan
3:1	2,96 g 10 mmol	330 mg 3,3 mmol	17,6 mg 0,067 mmol	15 mL : 5 mL
2:1	2,96 g 10 mmol	500 mg 5 mmol	20 mg 0,075 mmol	15 mL : 8 mL
1:1	2,96 g 10 mmol	1000 mg 10 mmol	26,5 mg 0,100 mmol	15 mL : 10 mL
1:2	1,48 g 5 mmol	1000 mg 10 mmol	20 mg 0,075 mmol	15 mL : 10 mL
1:3	1,48 g 5 mmol	1500 mg 15 mmol	26,5 mg 0,100 mmol	10 mL : 10 mL

Nach mehrmaliger Entgasung werden die Polymerisationen bei 70°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach 17 Stunden Reaktionszeit werden die Polymerisationen mit Luftsauerstoff abgebrochen. Die Lösungen werden eingengt und die Rückstände werden in Methanol:Wasser (1:1, vol.) (Polymere 3:1 und 2:1) oder in Methanol (Polymere 1:1, 1:2, 1:3) gelöst. Die Polymere werden aus Diethylether ausgefällt.

Charakterisierung der Polymere am Beispiel von (Azo1:MMA=1:1) –Polymer:

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ in ppm: 0,95-2,45 (-CH₃, und -CH₂- Einheiten); 6,80-7,60 (H-Aromat.); 8,9-9,1 (NH)

13.14 Experimentelle Bedingungen der Copolymerisation von Aminen mit Diazosulfonaten (bzw. mit Styrol)

Die Monomere werden mit Initiator zur Polymerisation in folgenden Verhältnissen eingesetzt:

Pol		Amin		Azo	Styrol	AIBN	DMF / mL
A	1	1000 mg 3,04 mmol	1	128 mg 0,43 mmol	814 mg 7,83 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
B	1	1000 mg 3,04 mmol	1	300 mg 1,01 mmol	105 mg 1,01 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
C	3	1000 mg 1,75 mmol	1	207 mg 0,70 mmol	473 mg 4,55 mmol	15 mg 0,05 mmol	5
D	2	1000 mg 2,02 mmol	2	372 mg 1,44 mmol	240 mg 2,31 mmol	15 mg 0,05 mmol	4
E	2	1000 mg 2,02 mmol	3	597 mg 2,02 mmol	180 mg 1,73 mmol	15 mg 0,05 mmol	4
F	2	1000 mg 2,02 mmol	1	389 mg 1,36 mmol	350 mg 3,36 mmol	15 mg 0,05 mmol	4
G	1	1000 mg 3,04 mmol	1	181 mg 0,61 mmol	254 mg 2,44 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
H	1	1000 mg 3,04 mmol	3	273 mg 0,92 mmol	223 mg 2,14 mmol	15 mg 0,05 mmol	3,5
I	1	1000 mg 3,04 mmol	2	261 mg 1,01 mmol	-	15 mg 0,05 mmol	3
J	3	1000 mg 1,75 mmol	3	173 mg 0,58 mmol	162 mg 1,55 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
K	3	1000 mg 1,75 mmol	2	100g 0,39 mmol	182 mg 1,75 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
L	1	1000 mg 3,04 mmol	1	225 mg 0,76 mmol	-	15 mg 0,05 mmol	3
M	1	1000 mg 3,04 mmol	1	245 mg 0,83 mmol	173 mg 1,66 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
N	3	1000 mg 1,75 mmol	1	141 mg 0,48 mmol	100 mg 0,95 mmol	15 mg 0,05 mmol	3
O	2	1000 mg 2,02 mmol	1	92 mg 0,31 mmol	-	15 mg 0,05 mmol	3

Nach mehrmaliger Entgasung werden die Polymerisationen bei 70°C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach 20 Stunden Reaktionszeit werden die Polymerisationen mit Luftsauerstoff abgebrochen. Die Polymere A, B, G, L, M, N und O werden aus Methanol, D, F, I und J aus Ethanol ausgefällt. Bei den Polymeren C, E, H und musste Lösemittel im Vakuum entfernt werden und die Polymere werden in Diethylether gefällt.

Charakterisierung der Polymere am Beispiel von Polymer A:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ in ppm: 0,95-2,45 (-CH₃, und -CH₂- Einheiten); 6,35-7,65 (H-Aromat.); 8,7-9,0 (NH)

14 Anhang

14.1 Auftragungen zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter, Kap. 6.2

Bezeichnungen :

NMR – Copolymerzusammensetzungen bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie

IR - Copolymerzusammensetzungen bestimmt mittels IR- Spektroskopie

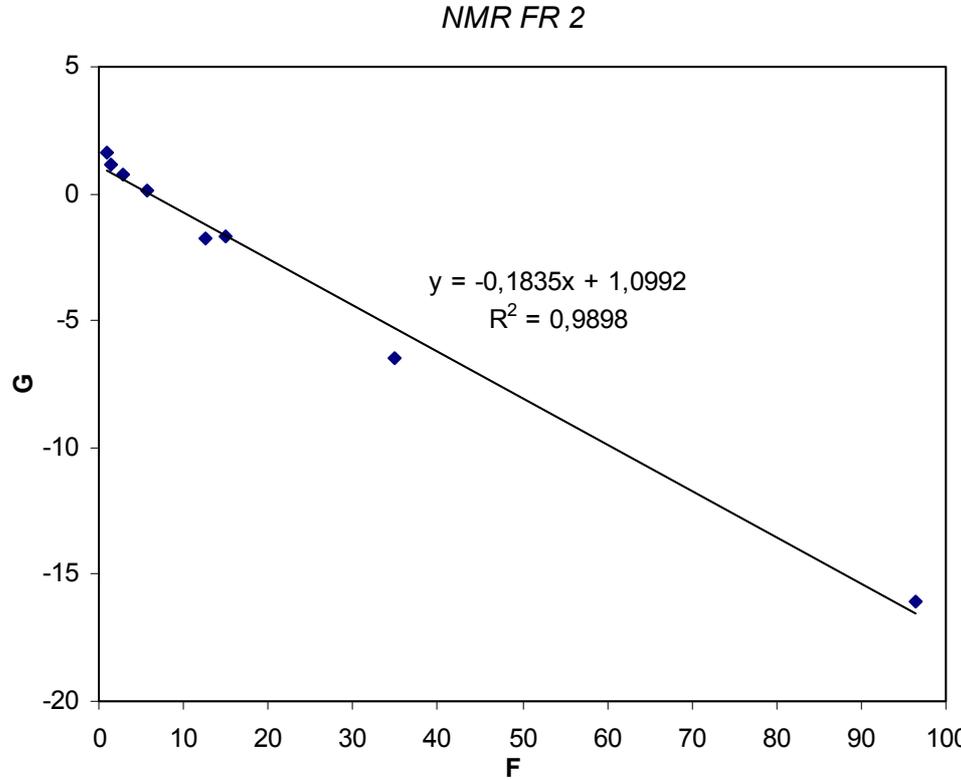
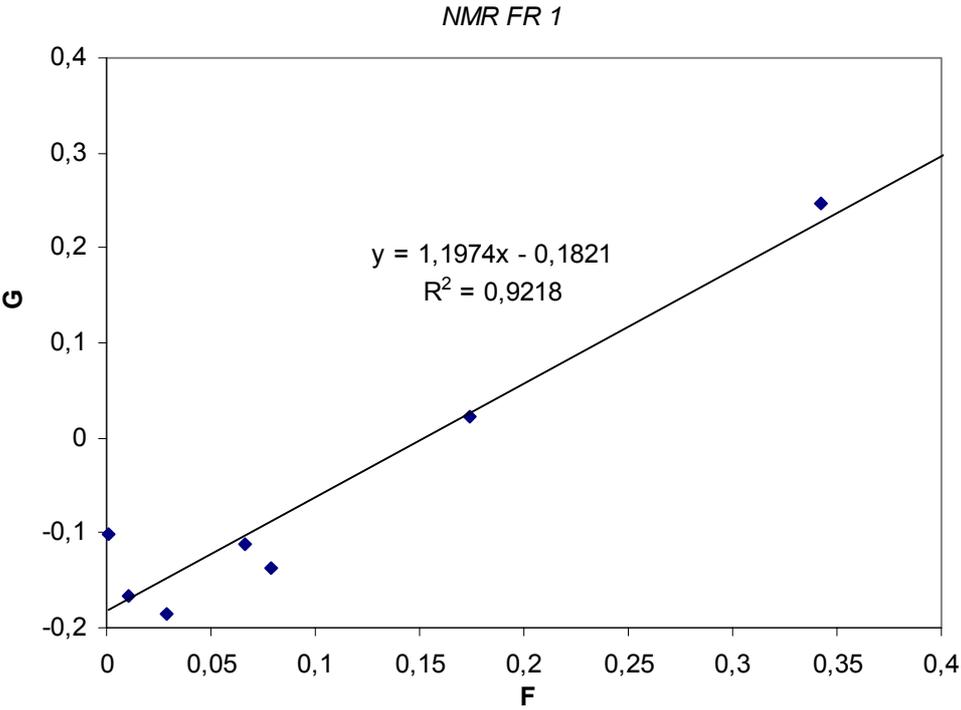
EA - Copolymerzusammensetzungen bestimmt mittels Elementaranalyse

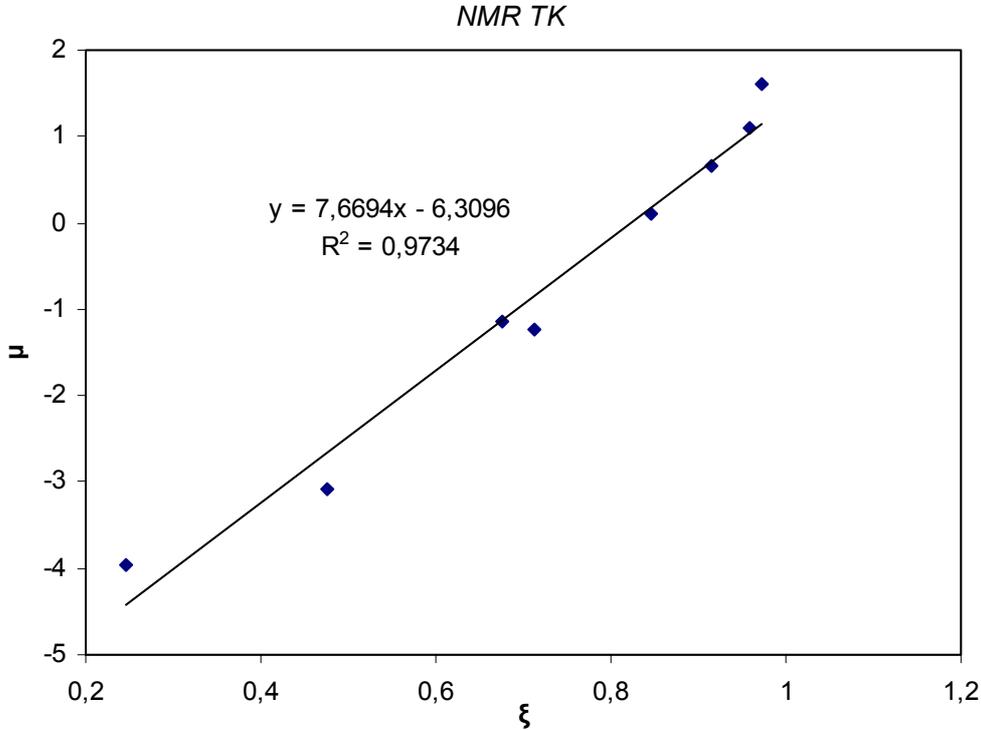
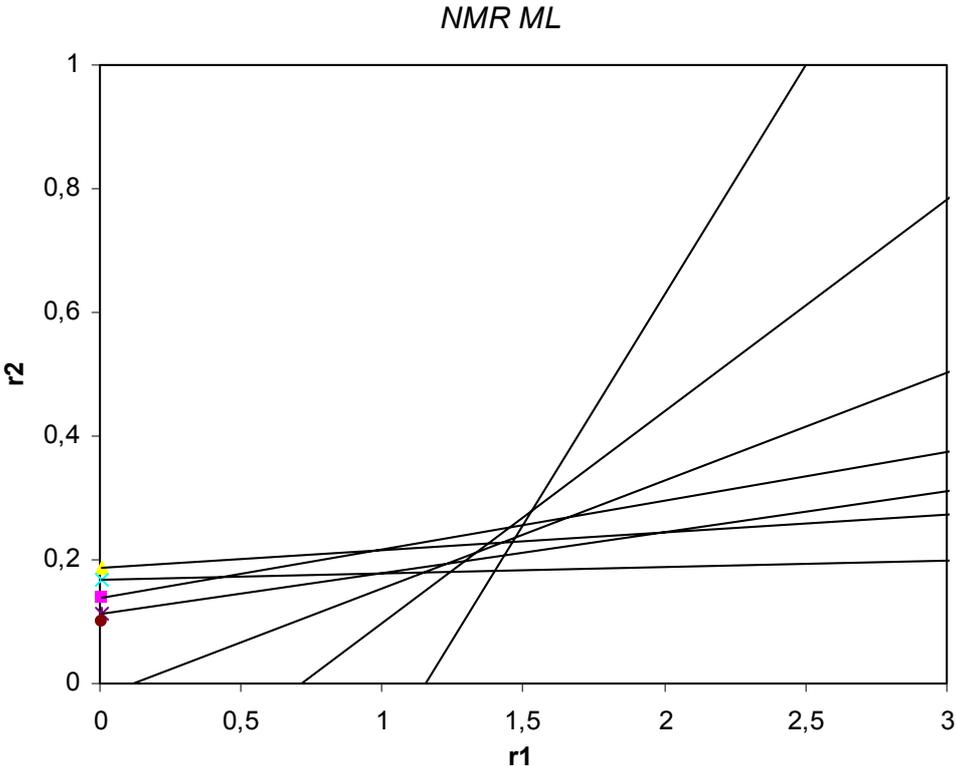
FR – für Methode nach Fineman und Ross, 1- r_1 -Parameter bestimmt aus der Steigung, 2- r_2 -Parameter bestimmt aus der Steigung,

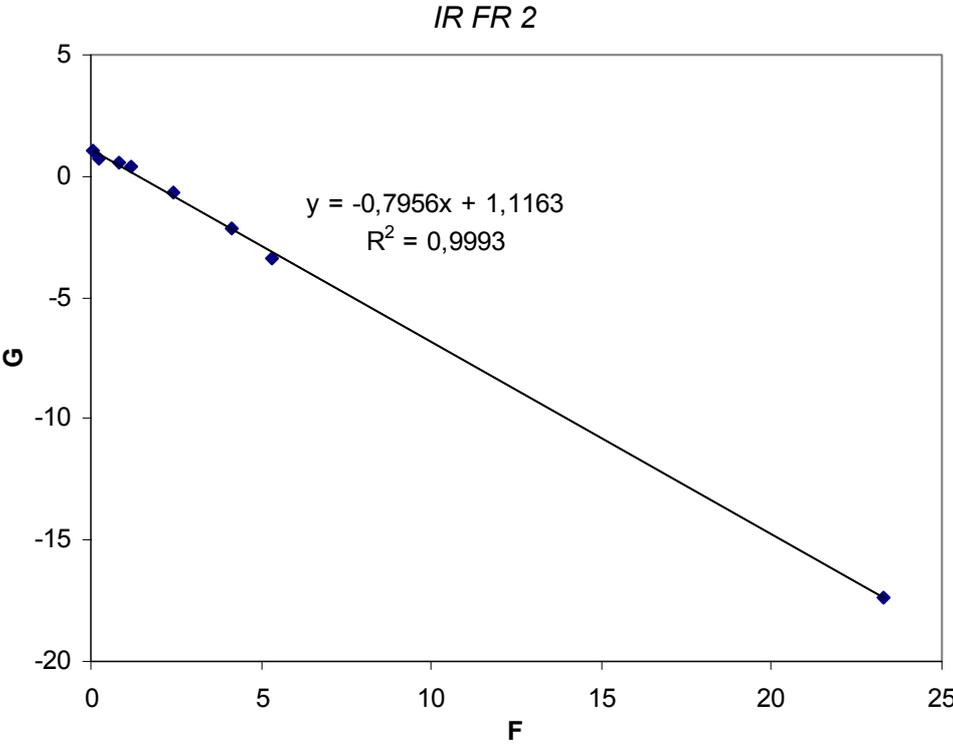
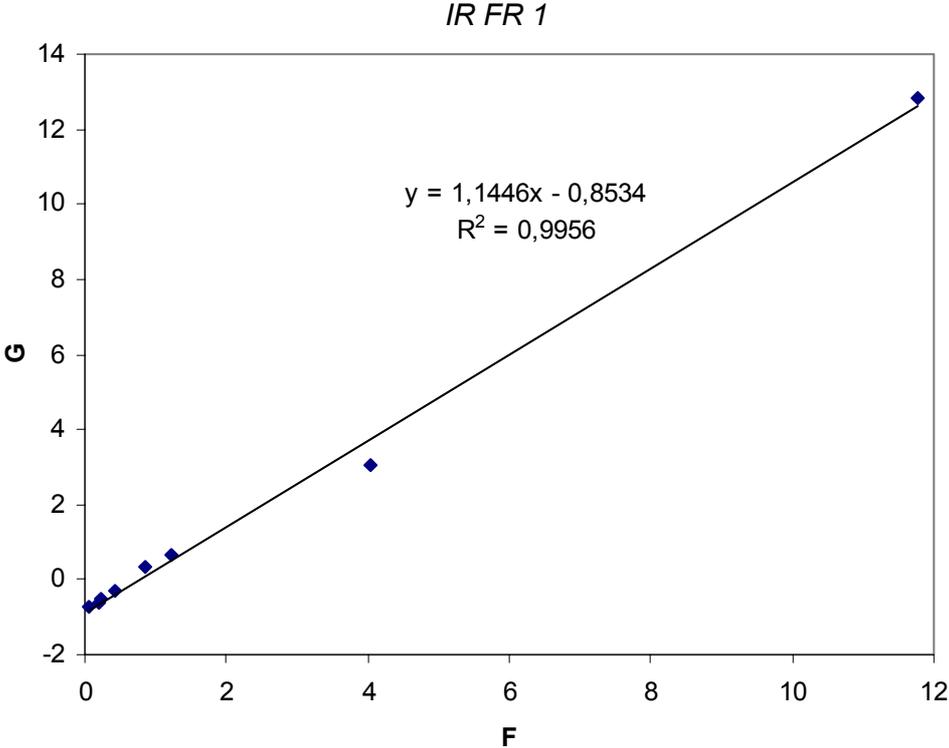
ML - für Methode nach Mayo und Lewis

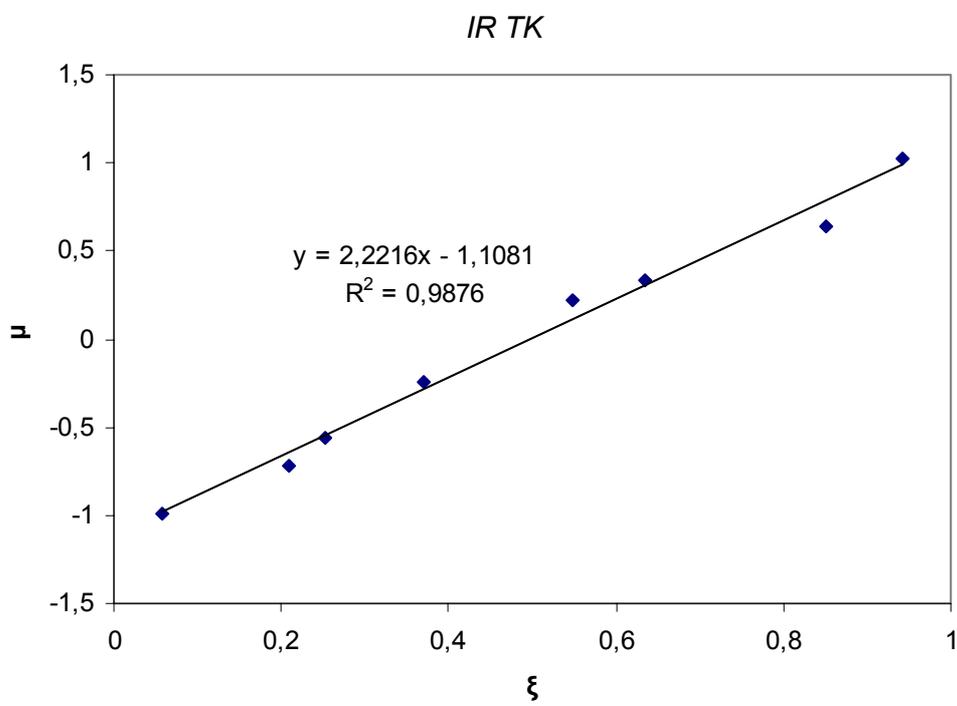
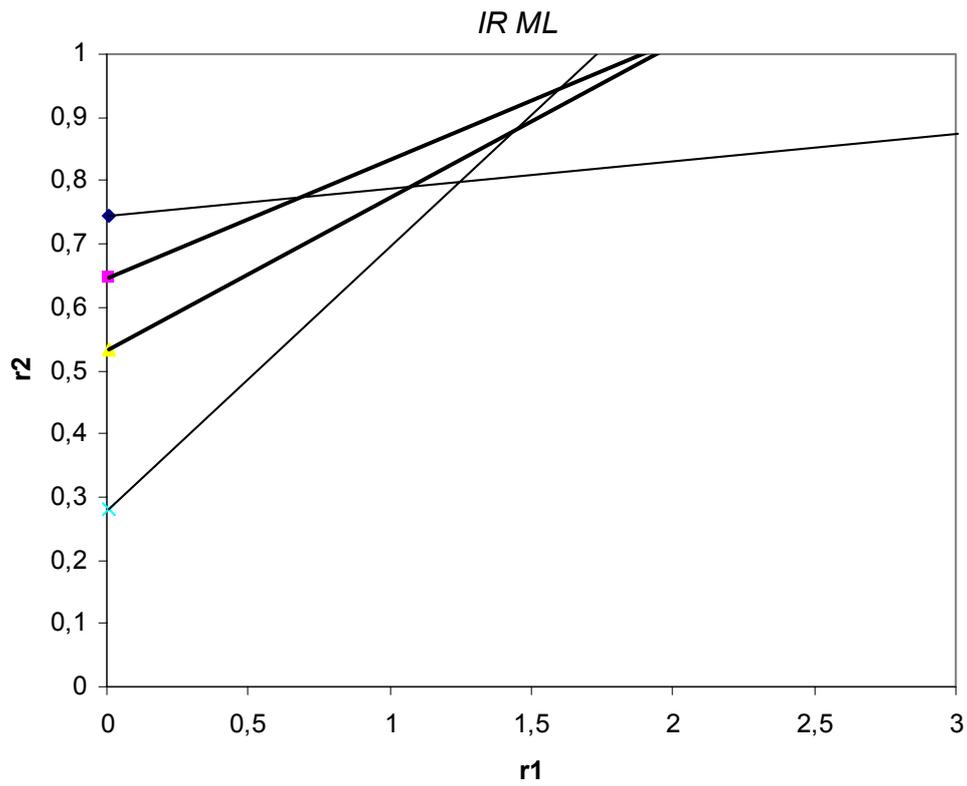
TK – für Methode nach Tüdös und Kellen

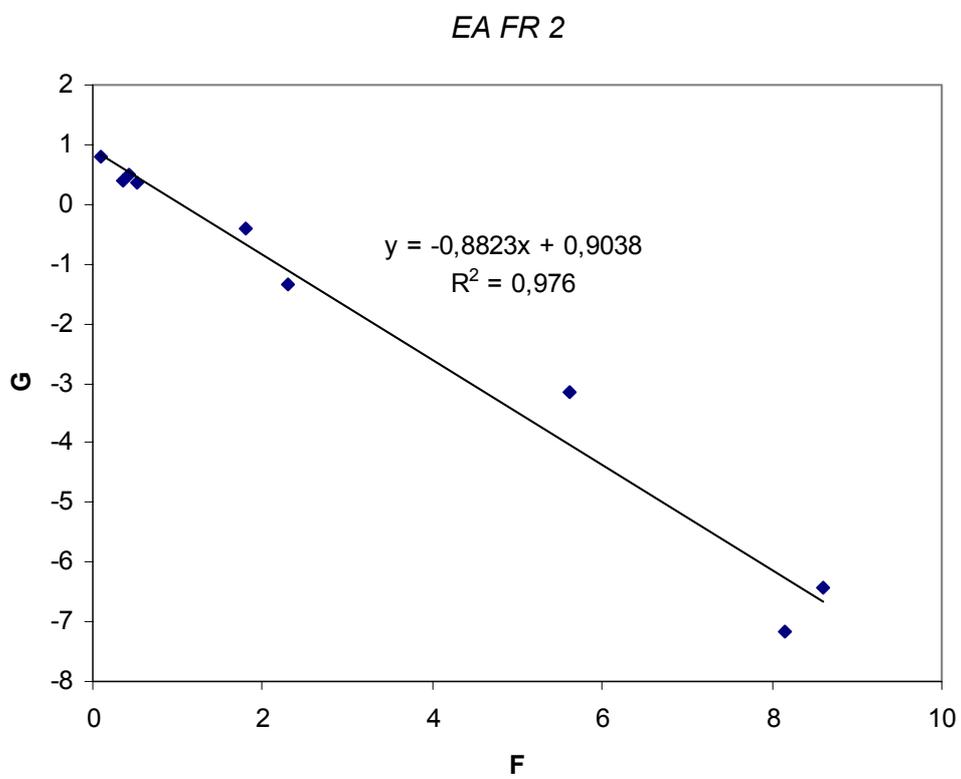
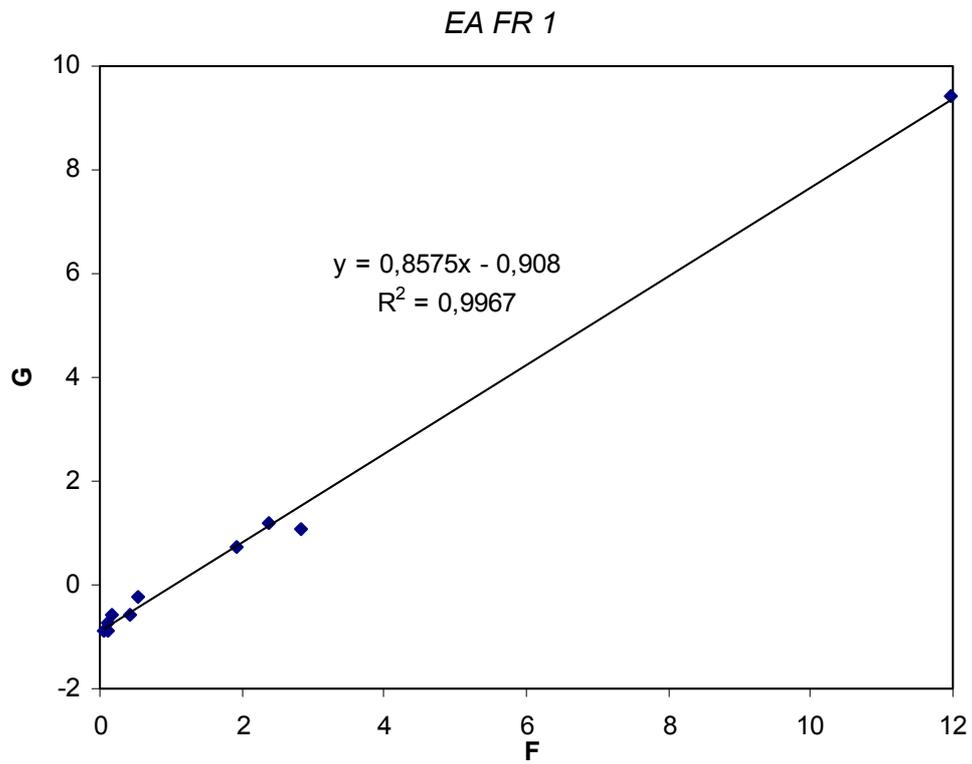
(z. B. *NMR FRI* heisst Auftragung zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, mathematisch wurden die Werte nach Fineman und Ross bearbeitet und dabei wurde r_1 aus der Steigung bestimmt)

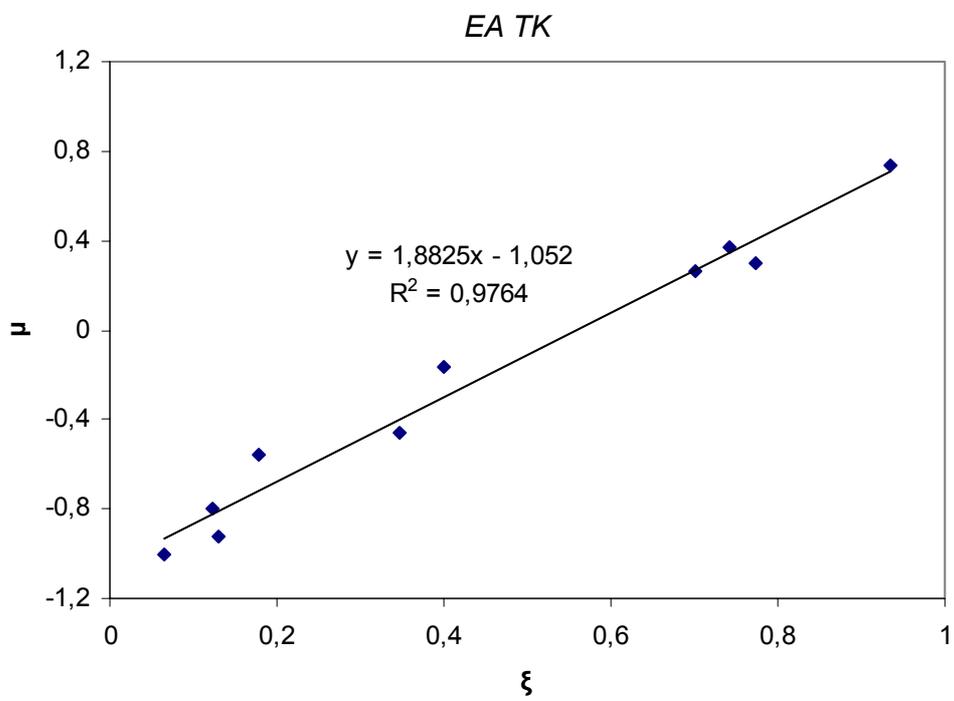
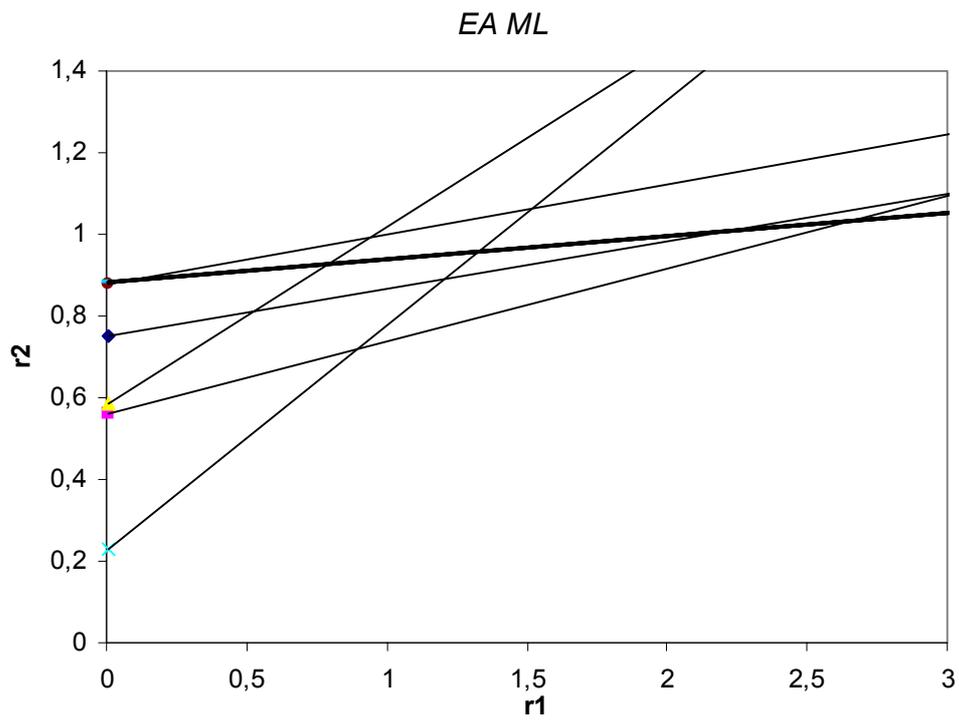






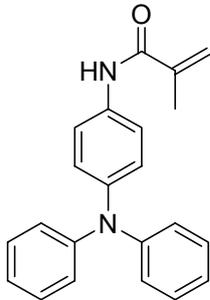




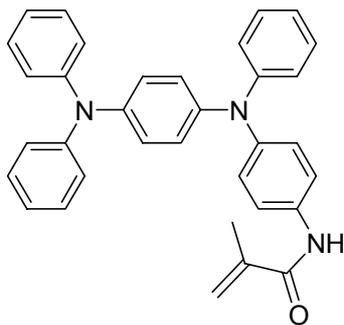


14.2 In der vorliegenden Arbeit verwendete Namen der Verbindungen

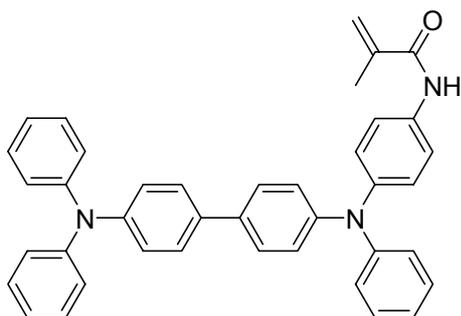
Amin1 = *N*-(4-Diphenylaminophenyl)-2-methylacrylamid



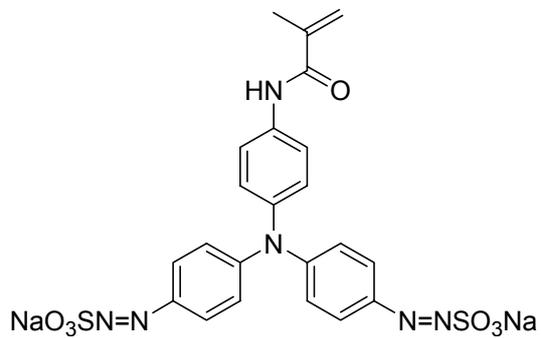
Amin2 = *N*-{4-[(4-Diphenylamino-phenyl)-phenyl-amino]-phenyl}-2-methylacrylamid



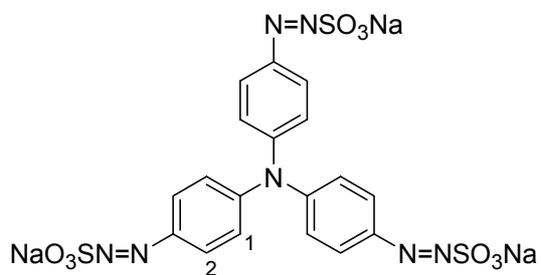
Amin3 = *N*-{4-[4'-Diphenylamino-biphenyl-4-yl]phenylamino}-phenyl}-2-methylacrylamid



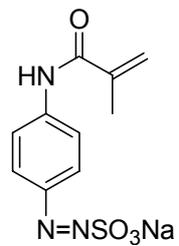
Amin4 = *N*-{4-[Bis-(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)-amino]-phenyl}2-methyl-acrylamid



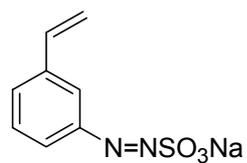
Amin5 = Tris(4-natriumdiazosulfonat-phenyl)amin



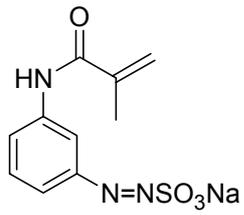
Azo1 = Natrium-4-methacrylaminophenyldiazosulfonat



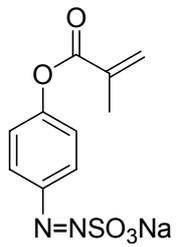
Azo2 = Natrium-3-Vinylphenyldiazosulfonat



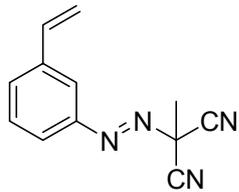
Azo3 = Natrium-3-methacrylamidophenyldiazosulfonat



Azo4 = Natrium-4-methacryloxyphenyldiazosulfat



AzoT = (3-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitril



15 Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, *Nature* **397**, 121 (1999)
- [2] R. H. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **12**, 35 (1999)
- [3] Bayer AG, *Bayer Research*, **11**, 22 (1999)
- [4] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963)
- [5] A. Bernanose, M. Comte, P. Vounaux, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* **50**, 64 (1953)
- [6] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 913 (1987)
- [7] W. Tang, S. A. V. Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- [8] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1489 (1989)
- [9] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990)
- [10] D. C. Bradley, *Synth. Met.* **54**, 401 (1993)
- [11] Produktinformation zu Autokassettenradio KEH-P8800R, Pioneer Electronics GmbH, (2000)
- [12] B. Zellmann, *Forschung und Innovation* (Siemens AG), **II/99**, 42 (1999)
- [13] *Der Spiegel* **49**, 229 (1999)
- [14] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **273**, 884 (1996)
- [15] D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656, (1994)
- [16] J. Kido, G. Harada, K. Nagai, *Chem. Lett.* **161**, (1996)
- [17] M. Avkowicz, D. M. Pai, *Philos-Mag.* **B53**, 193 (1986)
- [18] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1882 (1991)
- [19] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim S. 475-492 (1988)
- [20] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte Methoden, Experimente*, WILEY-VCH, Weinheim (1998)
- [21] U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.* **199**, 207 (1995)
- [22] M. Deussen, P. H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bässler, *Chem. Phys.* **270**, 147 (1996)
- [23] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Marth, H. Urz, V. I. Arkhipov, H. Bässler, E. O. Göbel, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1440 (1994)
- [24] U. Lemmer, R. F. Marth, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, E. O. Göbel, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2827 (1993)

- [25] M. Pope, C. E. Svenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon, Oxford (1982)
- [26] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989)
- [27] J. Littman, P. Maric, *J. Appl. Phys.* **72**, 1957 (1992)
- [28] G. Vaubel, H. Bässler, D. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 334 (1971)
- [29] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1942 (1996)
- [30] V.-E. Choong, Y. Park, C. W. Tang, Y. Gao, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Pol. Chem.)* **38**, 392 (1997)
- [31] V. -E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *J. Vac. Sci. Techn. A* **15**, 1745 (1997)
- [32] V. -E. Choong, Y. Park, Y. Gao, *Macromol. Symp.* **125**, 83 (1997)
- [33] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 744 (1994)
- [34] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Uns. Zeit* **31**, 76 (1997)
- [35] D. V. Khramtchenkov, V. I. Arkipov, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6954 (1997)
- [36] Y. H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6963 (1997)
- [37] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 799 (1990)
- [38] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 531 (1990)
- [39] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett* **67**, 3853 (1995)
- [40] Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **6**, 677 (1994)
- [41] J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1665 (1997)
- [42] S. Dirr, H.-H. Johnnes, S. Wiese, D. Ammermann, A. Böhler, W. Grahn, W. Kowalski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**(1), 331 (1997)
- [43] F. Mielke, Dissertation, Technische Universität München (2000)
- [44] R. Fáber, Dissertation, Technische Universität München (2001)
- [45] A. Andersson, N. Johansson, P. Bröms, N. Yu, D. Lupo, W. R. Salaneck, *Adv. Mater.* **10**, 859 (1998).
- [46] C. Arias, J. R. de Lima, I. A. Hümmelgen, *Adv. Mater.* **10**, 392 (1998)
- [47] V. Adamovich, A. Shoustikov, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **11**, 727 (1999)
- [48] Gu, Z. Shen, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **9**, 725 (1997)
- [49] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992)

- [50] P. Brömas, J. Birgersson, N. Johansson, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Synth. Met.* **74**, 179 (1995)
- [51] F. Li, H. Tang, J. Anderegg, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1233 (1997)
- [52] M. Matsamura, Y. Jinde, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2872 (1998)
- [53] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 152 (1997)
- [54] C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 384 (1997)
- [55] C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, M. Angelopoulos, *Synth. Met.* **85**, 1197 (1997)
- [56] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **110**, 417 (1998)
- [57] E. Gautier, A. Laurin, J.-M. Nunzi, A. Schalchli, J.-J. Benattar, D. Vital, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1071 (1996)
- [58] A. R. Schlatmann, D. W. Floet, A. Hilberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk, G. Hadziioannou, *Phys. Lett.* **69**, 1764 (1996)
- [59] C.-I. Chao, K.-R. Chuang, S. A. Chen, *Phys. Lett.* **69**, 2894 (1996)
- [60] M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **405**, 661 (2000)
- [61] T. J. Marks, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J. Anderson, P. Lee, N. Armstrong, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **448**, 385 (1998).
- [62] E. Malinsky, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, A. G. Richter, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* **11**, 227 (1999).
- [63] P. K. H. Ho, Granström, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Mater.* **10**, 769 (1998).
- [64] H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. McElvein, J. N. Miller, R. L. Moon, D. B. Roitmann, J. R. Sheats, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 382 (1997).
- [65] M. Thelakkat, R. Fink, P. Poesch, J. Ring, H.-W. Schmidt, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 394 (1997).
- [66] H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **125**, 1 (1997).
- [67] J. L. Segura, *Acta Polym.* **49**, 319 (1998).
- [68] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3498 (1966).
- [69] R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3925 (1968).
- [70] M. Fujihaira, L. M. Do, C. Ganzorig, A. Koike, T. Kato, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 380 (1997)
- [71] Y. Abe, K. I. Onisawa, S. Aratani, M. Hanazona, *J. Elektrochem. Soc.* **139**, 641 (1992)

- [72] Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3250 (1993)
- [73] J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **32**, L917 (1993)
- [74] M. Strukelj, J. C. Hedrick, J. L. Hedrick, R. Tweig, *Macromolecules* **27**, 6277 (1994)
- [75] A. Lux, S. C. Moratti, X.-C. Li, A. C. Grimsdale, J. E. Davies, P. R. Raithby, J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **37**, 202 (1996)
- [76] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7416 (1996)
- [77] M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 734 (1996)
- [78] M. Grell, X. Long, D. D. C. Bradley, M. Inbaseka, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **9**, 798 (1997)
- [79] S. J. Anietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2453 (1998)
- [80] Y. Ohmori, K. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1941 (1991)
- [81] T. Yamamoto, K. Oskada, K. Wakabayashi, A. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **6**, 671 (1985)
- [82] T. A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Riecke, *Macromolecules* **26**, 3462 (1993)
- [83] M. Behl, J. Deekamp, S. Zankovych, R. Zentel, J. Ahopelto, *Adv. Mater.* **14**, 8 (2002)
- [84] E. Bellman, S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Mater.* **10**, 1968 (1998)
- [85] M. Rojahn, Dissertation, Technische Universität München (2003)
- [86] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **110**, 2155 (1998)
- [87] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcous, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **31**, 805, (1998)
- [88] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **36**, 3609 (1995)
- [89] S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **107**, 1456 (1995)
- [90] J. Louie, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **108**, 2531 (1996)
- [91] M. Beller, T. H. Riehmeier, C. P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **38**, 2073 (1997)
- [92] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C. P. Reisinger, M. Beller, *Chem. J. Eur.* **3**, 1357 (1997)
- [93] W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C. P. Reisinger, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **107**, 1989 (1995)
- [94] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **62**, 1264 (1997)
- [95] J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **62**, 1268 (1997)
- [96] J. Ahman, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **38**, 6363 (1997)

- [97] J. Louie, F. Paul, J. F. Hartwig, *Organometallics* **15**, 2794 (1996)
- [98] C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7369 (1998)
- [99] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **31**, 852 (1998)
- [100] T. Knepper, O. Nuyken, B. Voit, *Makromol. Chem.* **190**, 1015 (1989)
- [101] R. Püttner, *Aryldiazosulfonate in Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Stuttgart (1965)
- [102] H. C. Freeman, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* **415** (1951)
- [103] J. de Jonge, R. Dijkstra, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 290 (1956)
- [104] B. Voit, Dissertation, Bayreuth (1990)
- [105] O. Nuyken, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2337 (1997)
- [106] D. Franzke, B. Voit, O. Nuyken, A. Wokaun, *Mol. Phys.* **77**, 397 (1992)
- [107] P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, L. Alaerts, *Reactive Polymers* **24**, 271 (1995)
- [108] O. Temme, T. Dickner, S. Laschat, K. Bergander, *Eur. Jour. Org. Chem.*, **4**, 651 (1998)
- [109] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bandl, 6. Auflage (1999)
- [110] E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova, *Handbook of Free Radical Initiators*, Wiley, (2003)
- [111] P. Matusche, Dissertation, Technische Universität München (1995)
- [112] P. Wieland, Diplomarbeit, Technische Universität München (1999)
- [113] O. Nuyken, Habilitationsschrift, Technische Universität München (1979)
- [114] E. Dessipri, Y. Hsiao, A. C. Juventin, K. A. Schafer, J. M. DeSimone, *Polym. Mater. Sc. Engin.* **74**, 433 (1996)
- [115] T. Peiwen, Hubei Res.Inst. Chem., Wuhan, Peop. Rep. China, *Adv. Interpr. Polym. Networks* **3**, 251, (1991)
- [116] A. Staško, O. Nuyken, B. Voit, S. Biskupič, *Tetrahedron. Lett.* **31**, 5737 (1990)
- [117] <http://www.ltcc.de>
- [118] http://www.ctscorp.com/components/ltcc_home.htm
- [119] <http://www.via-electronic.de/>
- [120] http://files.hanser.de/files/docs/20040420_2442152634-63_3-446-22720-2.pdf
- [121] <http://www.all-electronics.de/pr/11,2003/article/0fda26a06b1.html>
- [122] B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **97**, 339 (1993)
- [123] G. Compagnini, A. A. Scalisi, O. Pugliesi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2787 (2002)
- [124] S. Remita, J. M. Orts, J. M. Feliu, M. Mostavafi, M.O. Delcourt, *Chem. Phys.Lett.* **218**, 115 (1994)

-
- [¹²⁵] M. Mostavafi, N. Keghouche, M. O. Delcourt, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 81, (1990)
- [¹²⁶] A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **473**, 154 (1989)
- [¹²⁷] I. Texier, S. Rémita, P. Archirel, M. Mostavafi, *J. Phys. Chem.* **100**, 12472 (1996)
- [¹²⁸] W. Habrich, S. Fedrigo, J. Buttet, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 613 (1992)
- [¹²⁹] S. Kapoor, *Langmuir* **15**, 4365 (1999)
- [¹³⁰] D. Salz, M. Wark, A. Baalman, U. Simon, N. Jaeger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2438 (2002)
- [¹³¹] G. Carotenuto, S. DeNicola, G. P. Pepe, L. Nicolais, *Eur. Phys. J. B* **24**, 437 (2001)
- [¹³²] R. Goulg, J. R. Lenhard, A. A. Muentner, S. A. Godleski, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11934 (2000)