Synthese und Charakterisierung konformationell verdrillter Triphenylamin-Chromophore als potentielle TADF-Emitter

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Julia Wiefermann
aus Ibbenbüren

Düsseldorf, Juni 2023

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 16.08.2023

Ich versichere eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 29.06.2023 _____

Julia Wiefermann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2019 bis Juni 2023 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder durch Poster oder in Form von Vorträgen auf wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen

[1] J. Wiefermann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Twisted Diphenylamino-Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence. Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200576. DOI: 10.1002/chem.202200576

[2] J. Wiefermann, J. M. Kaminski, E. Pankert, D. Hertel, K. Meerholz, C. M. Marian, T. J. J. Müller, *Highly Luminiscent Blue Emitter with Balanced Hybridized Locally and Charge-Transfer Excited-States Emission. ChemPhotoChem* **2023**, *7*, e202200265. DOI: 10.1002/cptc.202200265

[3] J. Wiefermann, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of torsionally constrained blue-emissive triphenylamine-pyridine chromophores. Dyes Pigm.* **2023**, *212*, 111134. DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111134

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

[1] *Synthesis and Characterisation of Conformationally Twisted Fluorophores with Blue Emission as Potential TADF Emitters*, J. Wiefermann, T. J. J. Müller, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie*, **2021**, Online-Tagung.

[2] *Highly deep-blue luminescent twisted diphenylamino terphenyl emitters by bromine-lithium exchange borylation-Suzuki sequence*, J. Wiefermann, T. J. J. Müller, *ORCHEM*, **2022**, Münster, Deutschland.

[3] *Potential TADF-Emitters – Synthesis and Characterization of Conformationally Twisted Triphenylamine Dyes*, J. Wiefermann, T. J. J. Müller, *28. Lecture Conference on Photochemistry*, **2022**, Düsseldorf, Deutschland.

Vorträge auf Fachtagungen

[1] *Potential TADF-Emitters – Synthesis and Characterization of Conformationally Twisted Triphenylamine Dyes* (Poster-Flashvortrag), J. Wiefermann, *28. Lecture Conference on Photochemistry*, **2022**, Düsseldorf, Deutschland.

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.5 (Triphenylamin-Pyridin-Chromophore I) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (J. Wiefermann, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of torsionally constrained blue-emissive triphenylamine-pyridine chromophores*, *Dyes Pigm*. **2023**, DOI:10.1016/j.dyepig.2023.111134). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt.

Schema: 21

Abbildungen: 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 59

Tabellen: 14, 15, 16, 17, 18, 20

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.10 (Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore I) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (J. Wiefermann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Diphenylamino Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence*, Chem. Eur. J. **2022**, DOI:10.1002/chem.202200576). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die Kristallstrukturanalyse wurde von Philipp Schmeinck durchgeführt. Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt.

Schema: 26

Abbildungen: 129, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 140

Tabellen: 43, 44, 45, 46, 49

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.10 (Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore I) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (J. Wiefermann, J. M. Kaminski, E. Pankert, D. Hertel, K. Meerholz, C. M. Marian, T. J. J. Müller, *Highly Luminescent Blue Emitter with Balanced Hybridized Locally and Charge-Transfer Excited-States Emission, ChemPhotoChem,* **2023**, DOI: 10.1002/cptc.202200265). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische und photophysikalische und Ausarbeitung erfolgten durch mich. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Jeremy M. Kaminski durchgeführt. Die OLED-Charakterisierung wurde von Elisabeth Pankert und Dirk Hertel vorgenommen. Die folgenden Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt.

Abbildungen: 137, 138, 141, 142, 143

Tabelle: 47

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit der Promotion bedanken. Die spannende Aufgabenstellung und die Aufnahme in das Graduiertenkolleg 2482 ermöglichten es mir, mich persönlich und fachlich weiterzubilden. An dieser Stelle danke ich ihm auch für das entgegengebrachte Vertrauen und die ständige Ansprechbarkeit und Unterstützung. Bei Herrn PD Dr. *Klaus Schaper* bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein großer Dank gilt meiner Laborpartnerin *Larissa K. E. Hinz*, die durch ihre gute Laune und hilfsbereite Art eine angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen hat. Die Gespräche auch abseits der Chemie haben so manchen Tag im Labor unbeschwerter erscheinen lassen. Darüber hinaus möchte ich mich auch bei meiner ehemaligen Laborpartnerin Dr. *Sarah Geenen* für die harmonische und unkomplizierte Zusammenarbeit bedanken. Meinen Bachelorstudierenden *Monika Flörke* und *Björn Breustedt* danke ich für ihre Mitarbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis für eine aufgeschlossene und freundliche Atmosphäre und viele lustige Stunden. Ein weiterer Dank gilt dem wissenschaftlichen und technischem Personal. *Maria Beuer, Mohanad Aian* und *Tanja Muth* danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. *Ralf Bürgel* und Dr. *Peter Tommes* für die Anfertigung der Massenspektren. *Dagmar Koschel* danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren.

Meinen Kooperationspartnern des Graduiertenkollegs danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit. Hier möchte ich vor allem *Philipp Schmeinck*, *Jeremy Kaminski* und *Elisabeth Pankert* erwähnen. Allen weiteren Mitgliedern möchte ich für die erlebnisreiche Zeit danken.

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie und meinem Freund. Sie haben mich während der gesamten Zeit unterstützt und mir den Rücken gestärkt.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung und Abstract 1
1.1 Zusammenfassung 1
1.2 Abstract 8
2 Einleitung und Zielsetzung 14
2.1 Einleitung 14
2.1.1 OLED 14
2.1.2 TADF 17
2.2 Zielsetzung 21
3 Allgemeiner Teil 22
3.1 Methoden 22
3.1.1 *Ullmann*-Kupplung 22
3.1.2 Halogen-Metall-Austausch 25
3.1.3 Borylierung 27
3.1.4 *Suzuki*-Kupplung 29
3.1.5 BLEBS-Sequenz 31
3.1.6 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie 32
3.1.7 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie 35
3.2 Synthese der Donoren 37
3.3 Triphenylamin-Chinolin-Chromophore 38
3.3.1 Literaturübersicht 38
3.3.2 Synthese 39
3.3.3 Strukturaufklärung 41
3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften 45
3.3.5 Quantenchemische Betrachtung 55
3.3.6 Fazit 57
3.4 Triphenylamin-(Di)azin D-A-D-Chromophore 58
3.4.1 Literaturübersicht 58
3.4.2 Synthese 59
3.4.3 Strukturaufklärung 61
3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften 64
3.4.5 Quantenchemische Betrachtung 76
3.4.6 Fazit 79
3.5 Triphenylamin-Pyridin-Chromophore I 80
3.5.1 Literaturübersicht 80
3.5.2 Synthese 82
3.5.3 Strukturaufklärung 85

3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften 89
3.5.5 Quantenchemische Betrachtung 108
3.5.6 Fazit 111
3.6 Triphenylamin-Pyridin-Chromophore II 112
3.6.1 Synthese 112
3.6.2 Strukturaufklärung 114
3.6.3 Photophysikalische Eigenschaften 118
3.6.4 Quantenchemische Betrachtung 135
3.6.5 Fazit 138
3.7 Triphenylamin-Pyridin-Chromophore III 139
3.7.1 Synthese 139
3.7.2 Photophysikalische Eigenschaften 141
3.7.3 Quantenchemische Betrachtung 155
3.7.4 Fazit 158
3.8 Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore 159
3.8.1 Literaturübersicht 159
3.8.2 Synthese 160
3.8.3 Photophysikalische Eigenschaften 161
3.8.4 Fazit 176
3.9 Triphenylamin-Acridin-Chromophore 177
3.9.1 Literaturübersicht 177
3.9.2 Synthese 180
3.9.3 Strukturaufklärung 181
3.9.4 Photophysikalische Eigenschaften 185
3.9.5 Quantenchemische Betrachtung 200
3.9.6 Fazit 202
3.10 Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore I 203
3.10.1 Literaturübersicht 203
3.10.2 Synthese 205
3.10.3 Strukturaufklärung 207
3.10.4 Photophysikalische Eigenschaften 209
3.10.5 Quantenchemische Betrachtung 223
3.10.6 OLED Device 229
3.10.7 Fazit 231
3.11 Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore II 232
3.11.1 Synthese 232

3.11.2 Strukturaufklärung 235
3.11.3 Photophysikalische Eigenschaften 240
3.11.4 Quantenchemische Betrachtung 252
3.11.5 Fazit 255
3.12 Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore III 256
3.12.1 Synthese 256
3.12.2 Strukturaufklärung 257
3.12.3 Photophysikalische Eigenschaften 258
3.12.4 Quantenchemische Betrachtung 268
3.12.5 Fazit 270
4 Ausblick 271
5 Experimenteller Teil 273
5.1 Angaben zur Analytik 273
5.2 Startmaterialsynthesen 275
5.2.1 Darstellung von 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**)[177] 275
5.2.2 Darstellung von 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**5**)[178] 276
5.2.3 Darstellung von 4-Brom-3,5-dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (**7**)[179] 277
5.2.4 Darstellung von (2-Brompyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**17**)[180] 278
5.2.5 Darstellung von 4‘-Brom-1[1,1‘-biphenyl]-4-carbonitril (**21a**)[181] 279
5.2.6 Darstellung von 4‘-Brom-[1,1‘-biphenyl]-2-carbonitril (**21b**)[182] 280
5.2.7 Darstellung von 4’-Brom-2’,5‘-dimethyl-[1,1‘-biphenyl]-4-carbonitril (**21c**) 281
5.2.8 Darstellung 4‘-Brom-2‘,5‘-dimethyl-[1,1‘-biphenyl]-2-carbonitril (**21d**) 282
5.3 Produktsynthesen 283
5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1 283
5.3.1.1 Darstellung von 4-(Isochinolin-1-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**9a**) 284
5.3.1.2 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-3-yl)anilin (**9b**) 285
5.3.1.3 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-4-yl)anilin (**9c**) 286
5.3.1.4 Darstellung von 4-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)chinolin-2-amin (**9d**) 287
5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2 288
5.3.2.1 Darstellung von 4,4‘-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11a**)289
5.3.2.2 Darstellung von 4,4‘-(Pyridin-3,5-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11b**)290
5.3.2.3 Darstellung von 4,4‘-(Pyrimidin-2,4-diyl)bis(-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11c**)291
5.3.2.4 Darstellung von 4,4‘-(Pyrazin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11d**)292
5.3.2.5 Darstellung von 4,4‘-(Pyrazin-2,5-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11e**)293
5.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3 294
5.3.3.1 Darstellung von 3-Methyl-4-(6-methylpyridin-2-yl)-*N,N*-diphenylanilin (**13a**) 295

5.3.3.2 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(pyridin-2-yl)anilin (**13b**) 296
5.3.3.3 Darstellung von 4-(6-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**13c**).. 297
5.3.3.4 Darstellung von Methyl 6-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinat (**13d**)298
5.3.3.5 Darstellung von 6-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinaldehyd (**13e**)299
5.3.3.6 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(6-trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**13f**) 300
5.3.3.7 Darstellung von 6-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinonitril (**13g**).... 301
5.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4 302
5.3.4.1 Darstellung von Methyl 2-(4-(diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinat (**15a**)303
5.3.4.2 Darstellung von 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinaldehyd (**15b**)304
5.3.4.3 Darstellung von 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**15c**).. 305
5.3.4.4 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**15d**) 306
5.3.4.5 Darstellung von 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (**15e**) .. 307
5.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5 308
5.3.5.1 Darstellung von Methyl 2-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinat (**16a**) 309
5.3.5.2 Darstellung von 2-(4(-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methyl-phenyl)nicotinaldehyd (**16b**) 310
5.3.5.3 Darstellung von 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**16c**)..... 311
5.3.5.4 Darstellung von *N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-3-methyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**16d**) 312
5.3.5.5 Darstellung von 2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methyl-phenyl)nicotinonitril (**16e**)..... 313
5.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV6 314
5.3.6.1 Darstellung von (2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**18a**) 315
5.3.6.2 Darstellung von (2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**18b**) 316
5.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV7 317
5.3.7.1 Darstellung von 4-(Acridin-9-yl)-3-methyl-*N,N*,diphenylaniline (**20a**) 318
5.3.7.2 Darstellung von 4-(Acridin-9-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**20b**) 319
5.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV8 320
5.3.8.1 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**22a**)..... 321
5.3.8.2 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**22b**) 322

5.3.8.3 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**22c**) 323

5.3.8.4 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**22d**) 324

5.3.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV9 325

5.3.9.1 Darstellung von 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**23a**) 326

5.3.9.2 Darstellung von 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**23b**) 327

5.3.9.3 Darstellung von 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**23c**) 328

5.3.9.4 Darstellung von 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**23d**) 330

5.3.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV10 332

5.3.10.1 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘,6‘‘-dimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**24a**) 333

5.3.10.2 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘,6‘‘-dimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**24b**) 334

6 Molekülverzeichnis 335

7 Konkordanzliste 341

8 NMR-Spektren 343

9 Literaturverzeichnis 385

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Abs.	Absorption
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
BLEBS	bromine-lithium exchange-borylation-Suzuki sequence (engl.)
CIE	Commission internationale de l'éclairage
COSY	correlation spectroscopy (engl.)
CT	charge transfer (engl.)
D	Donor
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DEPT	distortioness enhacement by polarization transfer (engl.)
dd	Dublett von Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von Triplett
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronen-Stoß-Ionisation
Em.	Emission
EQE	external quantum efficiency (engl.)
ESI	Elektronen-Spray-Ionisation

exc	Excitation
Fluo	Fluoreszenz
FWHM	full width at half maximum (engl.)
gef.	gefunden
HLCT	hybridized locally and charge-transfer (engl.)
HPLC	high pressure liquid chromatography (engl.)
HRMS	high resolution mass spectrometry (engl.)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence (engl.)
Hz	Hertz
I	Intensität
IC	internal conversion (engl.)
IQE	internal quantum efficiency (engl.)
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing (engl.)
J	Kopplungskonstante in der NMR-Spektroskopie
k_{nr}	nicht-strahlende Ratenkonstante
k_r	strahlende Ratenkonstante
LE	locally excited (engl.)
m	Multiplett
MCS	multi-channel scanning (engl.)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NIR	nahes Infrarot
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy (engl.)
nm	Nanometer

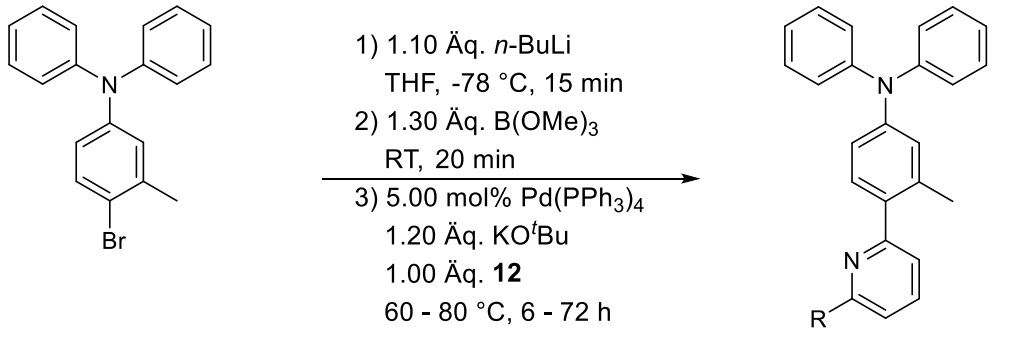
NMR	Nuklear-Magnetische-Resonanz
PCM	polarizable continuum model (engl.)
PE	Petrolether, Siedebereich 40 – 60 °C
Phos	Phosphoreszenz
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PL	Photolumineszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million (engl.)
q	Quartett
rISC	reverse intersystem crossing (engl.)
s	Singulett
t	Triplett
TADF	thermally activated delayed fluorescence (engl.)
TD	time dependent (engl.)
td	Triplett von Dublett
THF	Tetrahydrofuran
TICT	twisted intramolecular charge transfer (engl.)
tt	Triplett von Triplett
UV	ultraviolettes Licht
Vis	sichtbares Licht
δ	chemische Verschiebung in der NMR-Spektroskopie
ε	molarer Extinktionskoeffizient
f	Oszillatorstärke
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

$\Delta\tilde{\nu}$	*Stokes*-Verschiebung

1 Zusammenfassung und Abstract

1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese neuartiger konformationell verdrillter Triphenylamin-Chromophore sowie der Charakterisierung ihrer photophysikalischen Eigenschaften und der quantenchemischen Betrachtung ihrer elektronischen Eigenschaften. Die Synthesen konnten erfolgreich über die BLEBS-Sequenz gestaltet werden (Schema 1). Verschiedene Donor-Akzeptor Konjugate wurden dadurch zugänglich, sodass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt werden konnten (Abbildung 6).



3 **13a-g**
7 Beispiele (34 - 72 %)

Schema 1: BLEBS-Sequenz zur Darstellung neuartiger Donor-Akzeptor-Konjugate.

Zunächst wurden die Triphenylamin-Chinolin-Chromophore **9** dargestellt und untersucht. Sie weisen im Festkörper eine blaue Emission mit geringen Quantenausbeuten auf. Die Emissionsfarbe kann durch Variation der Konstitution beeinflusst werden. Alle Verbindungen besitzen in Lösung eine positive Emissionssolvatochromie mit teils sehr guten Quantenausbeuten von bis zu 0.97. Der experimentell ermittelte CT-Charakter der Verbindungen konnte zudem durch TD-DFT Rechnungen untermauert werden. TADF-Eigenschaften weisen diese Verbindungen aufgrund von ΔE_{ST}-Werten größer 0.6 eV nicht auf.

Daraufhin wurde das strukturelle Design auf die Donor-Akzeptor-Donor-Konjugate **11** ausgeweitet. Als Akzeptoren wurden Pyridine, Pyrimidine und Pyrazine eingesetzt. Anhand der Konstitution der Chromophore konnten verschiedene blaue Farbeindrücke mit teils hohen Quantenausbeuten erzielt werden. Alle Verbindungen weisen eine positive Emissionssolvatochromie auf. Der dadurch angezeigte CT-Charakter konnte durch TD-DFT Rechnungen belegt werden. Die Ausdehnung der Koeffizientendichte des HOMO auf zwei Donoren resultierte zudem in geringeren ΔE_{ST}-Werten von 0.50 – 0.67 eV. Ein effizientes reverses Intersystem Crossing (rISC) ist dennoch für diese Verbindungen nicht zu erwarten. Von diesen Chromophoren konnte jedoch abgeleitet werden, dass sich ein Stickstoffatom in *ortho*-Position im Hinblick auf einen geringen ΔE_{ST}-Wert als positiv erweist.

Daher richtete sich der weitere Fokus dieser Arbeit auf verschieden substituierte 2-Brompyridine, die als Akzeptoren in der BLEBS-Sequenz eingesetzt wurden. Die Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **13** weisen eine positive Emissionssolvatochromie mit moderaten bis guten Quantenausbeuten auf. Sowohl für die Absorption als auch für die Emission konnte eine *Hammett*-Korrelation mit dem Parameter σ_I ermittelt werden. Anhand einer Solvatochromiestudie wurde für die Verbindung **13e** ein twisted intramolecular charge transfer (TICT) Charakter festgestellt. Dieser spiegelt sich in einer dualen Emission in THF, Ethylacetat und Dichlormethan wider (Abbildung 1). Die photophysikalischen Eigenschaften konnten durch TD-DFT Rechnungen belegt werden. Die carbonyl-substituierten Chromophore dieser Reihe weisen die niedrigsten ΔE_{ST}-Werte auf. Um die Verdrillung der Chromophore zu erhöhen, wurde das Substitutionsmuster von *meta*- zu *ortho* verändert. Zudem wurden ausschließlich elektronenziehende Substituenten betrachtet.

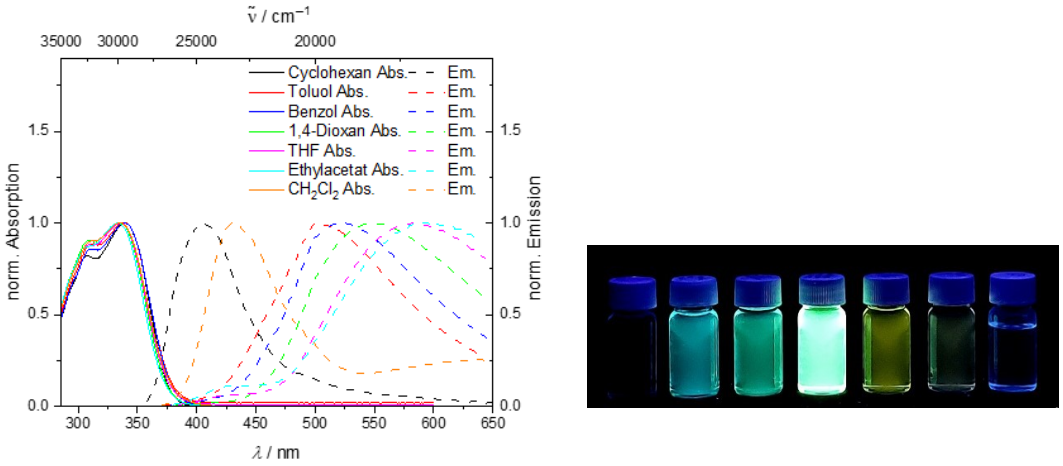


Abbildung 1: Solvatochromie und duale Emission der Verbindung **13e** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Die strukturellen Veränderungen der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **15** resultierten in geringeren ΔE_{ST}-Werten. Die Carbonyl-substituierten Verbindungen weisen auch hier die geringsten ΔE_{ST}-Werte auf. Besonders sticht die Verbindung **15b** mit einem ΔE_{ST}-Wert von 0.32 eV in Lösung und 0.06 eV in einem 1wt% PMMA-Film heraus (Abbildung 2). Über gated Emissionsspektren konnte für diese Verbindung eine verzögerte Emission beobachtet werden. Mittels temperaturabhängiger Messungen der Lumineszenzlebensdauer der verzögerten Emission wurde deren Temperaturabhängigkeit nachgewiesen. Die Lebensdauer der verzögerten Emission beträgt 1.5 µs und ist damit für eine technische Anwendung von besonderem Interesse.

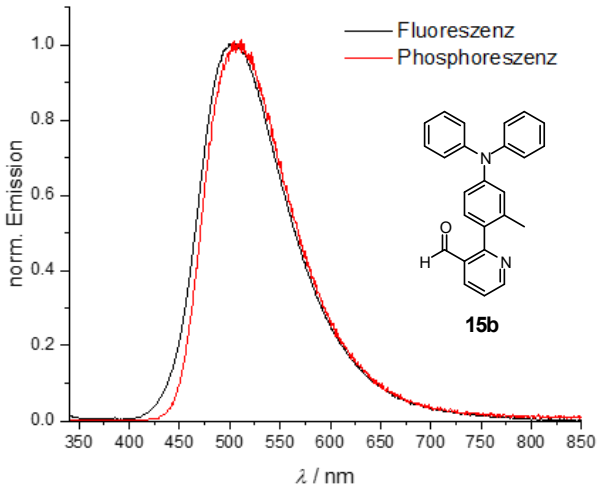


Abbildung 2: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindung **15b** in einem 1wt% PMMA-Film zur Bestimmung des ΔE_{ST}-Wertes.

Die Einführung eines stärkeren Donors bei den Triphenylamin-Pyridin-Chromophoren **16** wirkte sich auch auf die photophysikalischen Eigenschaften aus. Die Emissionen sind bathochrom gegenüber den Verbindungen **15** verschoben. Es konnten moderate bis gute Quantenausbeuten von bis zu 0.80 für blaue bis gelbe Emissionen erzielt werden. Zudem liegen hohe strahlende Ratenkonstanten für diese Verbindungen vor. Weiterhin konnten die photophysikalischen Eigenschaften quantenchemisch gestützt werden. Verbindung **16b** weist sowohl in Lösung als auch in einem 1wt% PMMA-Film einen geringen ΔE_{ST}-Wert von 0.08 eV auf. Die weitere Charakterisierung hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften in einem PMMA-Film zeigte für die Verbindung **16b** eine verzögerte Emission (Abbildung 3). Ihre Lebensdauer wurde mit 4 µs bestimmt und ist damit auch ausreichend kurz für technische Anwendungen.

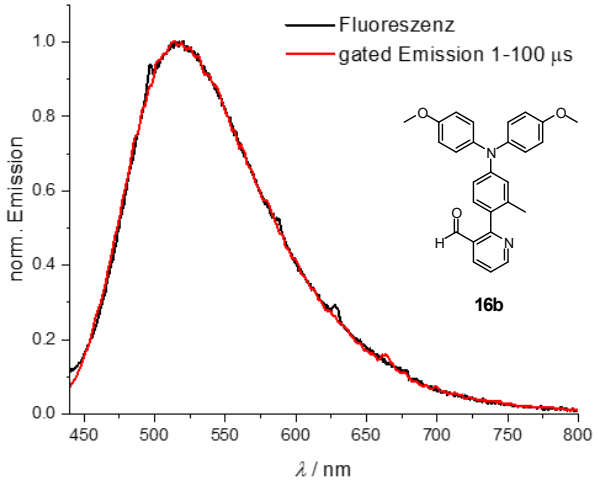


Abbildung 3: Fluoreszenz- und gated Emissionsspektrum der Verbindung **16b** in einem 1wt% PMMA-Film bei 300 K.

Da sich sowohl bei den Triphenylamin-Pyridin-Chromophoren **15** und **16** die Carbonyl-substituierten Chromophore als TADF-Emitter erwiesen haben, wurde das Strukturmotiv weiter auf die Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore **18** ausgedehnt. Sie weisen eine grüne bzw. gelb-orange Emission mit moderaten Quantenausbeuten im Festkörper auf. Durch die Einbettung in eine PMMA-Matrix können diese bis auf 0.96 erhöht werden. In Lösung weisen beide Chromophore eine positive Emissionssolvatochromie und hohe strahlende Ratenkonstanten auf. Die über Tieftemperaturmessungen ermittelten ΔE_{ST}-Werte betragen in Lösung 0.26 und 0.09 eV. In den 1wt% PMMA-Filmen konnten ebenfalls geringe ΔE_{ST}-Werte von 0.21 bzw. 0.07 eV bestimmt werden. Durch gated Emissionsspektren wurde für beide Verbindungen eine verzögerte Emission nachgewiesen, deren Lebensdauer eine für TADF-Emitter typische Temperaturabhängigkeit aufweist (Abbildung 4). Die Lebensdauern dieser verzögerten Emissionen betragen 74.5 bzw. 2 µs.

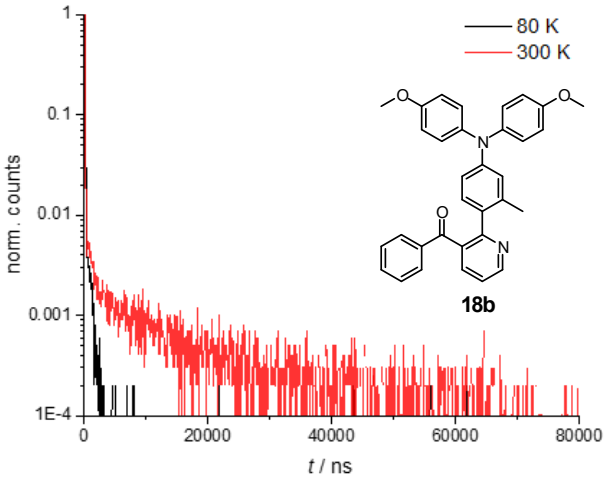


Abbildung 4: Temperaturabhängige Lumineszenzlebensdauern der verzögerten Emission der Verbindung **18b** in einem 1wt% PMMA-Film.

Im Folgenden wurde ebenso versucht eine Verdrillung durch planare, rigide Akzeptoren wie zum Beispiel Acridin zu erzielen. Die beiden dargestellten Chromophore **20** weisen im Festkörper eine grüne Emission mit geringen Quantenausbeuten auf, die durch eine Einbettung in eine Matrix auf 0.36 erhöht werden konnten. Zudem wurde in Lösung eine positive Emissionssolvatochromie und hohe strahlende Ratenkonstanten beobachtet. Über Tieftemperaturmessungen wurden geringe ΔE_{ST}-Werte von 0.28 bzw. 0.10 eV in Toluol und 0.25 bzw. 0.02 eV in einem 1wt% PMMA-Film ermittelt. Daher war es zudem möglich durch gated Emissionsspektren für beide Verbindungen eingebettet in einen PMMA-Film eine verzögerte Emission zu beobachten.

Als weiteres Designkonzept für TADF-Chromophore wurde die Vergrößerung des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor durch einen Linker in Betracht gezogen. Daraus ging die

Substanzklasse der Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore hervor, die mit einem Phenylen und Xylylen-Linker dargestellt wurden. Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **22** wurden im Festkörper, in einem 1wt% PMMA-Film und in Lösung untersucht. Dabei wurden tiefblaue Emissionen mit teils sehr guten Quantenausbeuten von bis zu 0.99 für einige Verbindungen beobachtet. Besonders hervorzuheben ist die Verbindung **22a**, da sie im Festkörper eine schmale Emissionsbande aufweist. Mit zunehmender Verdrillung nimmt die Quantenausbeute ab. Die Verbindungen **22** weisen zudem eine positive Emissionssolvatochromie auf. Für Verbindung **22a** wurde durch eine *Lippert-Mataga* Analyse eine Änderung des Dipolmomentes von 21 D ermittelt (Abbildung 5). Zudem konnte ein ausgewogener HLCT-Charakter mittels photophysikalischer Messungen und quantenchemischer Rechnungen nachgewiesen werden. Der Einsatz in einem OLED Device resultierte in einer EQE von 2 %.

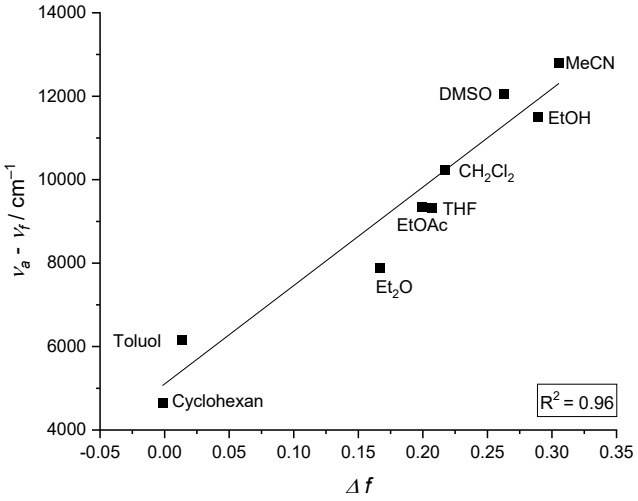


Abbildung 5: *Lippert-Mataga* Analyse für die Verbindung **22a**.

Die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23** wurden durch einen stärkeren Donor modifiziert. Dies resultierte in einer bathochromen Verschiebung der Emissionen und einer Abnahme der Quantenausbeuten, da eine Zunahme der nicht-strahlenden Ratenkonstante beobachtet wurde. Für die Verbindungen **23a** und **23c** konnten im Festkörper Excimere identifiziert werden. Die photophysikalischen Eigenschaften in Lösung konnten ebenfalls durch TD-DFT-Rechnungen erklärt werden. Diese ergaben außerdem für Verbindung **23a** einen gemischten LE/CT-Charakter der wiederum auf einen HLCT-Charakter hindeutet. Durch die Modifikation resultierten außerdem geringere ΔE_{ST}-Werte als für die Verbindungen **22**.

Die dritte Generation der Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **24** weist ebenso interessante photophysikalische Eigenschaften auf. Die tiefblaue Emission wurde weiterhin beobachtet, lediglich die Quantenausbeuten nahmen aufgrund der stärkeren Verdrillung ab. Positiv zu bewerten ist außerdem die Verringerung der ΔE_{ST}-Werte, insbesondere für die

doppelt verdrillte Verbindung **24b**. Durch quantenchemische Rechnungen konnten die photophysikalischen Eigenschaften gestützt werden. Zudem deuten die beteiligten Übergänge auch für die Verbindung **24a** einen HLCT-Charakter an.

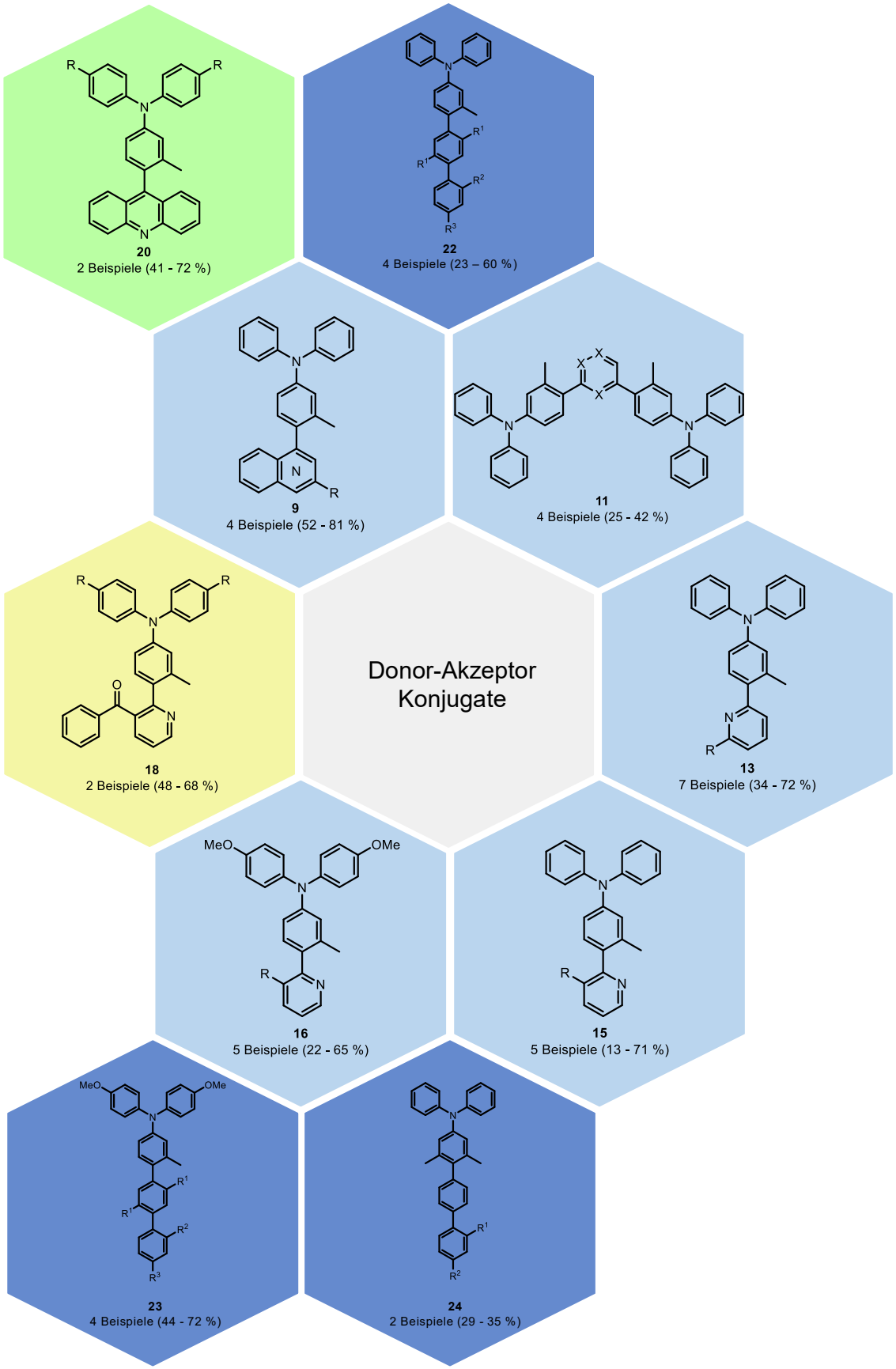
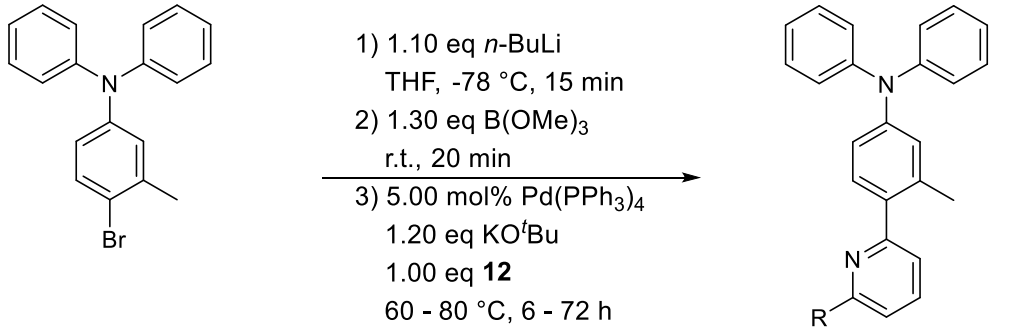


Abbildung 6: Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-Chromophore.

1.2 Abstract

The present work deals with the synthesis of novel conformationally twisted triphenylamine chromophores as well as the characterization of their photophysical properties and the quantum chemical consideration of their electronic properties. The syntheses were successfully conducted using the BLEBS sequence (Scheme 1). Various donor-acceptor conjugates became accessible as a result, allowing structure-property relationships to be established (Figure 6).



3 **13a-g**
7 examples (34 - 72%)

Scheme 1: BLEBS sequence to display novel donor-acceptor conjugates.

First the triphenylamine-quinoline chromophores **9** were synthesized and investigated. They exhibit blue emission in the solid state with low quantum yields. The emission color can be influenced by varying the constitution. In solution, all compounds possess positive emission solvatochromism with, in some cases, very good quantum yields of up to 0.97. The experimentally determined CT character of the compounds could also be supported by TD-DFT calculations. TADF properties are not exhibited by these compounds due to ΔE_{ST} values larger than 0.6 eV.

Subsequently, the structural design was extended to the donor-acceptor-donor conjugates **11**. Pyridines, pyrimidines, and pyrazines were used as acceptors. Based on the constitution of the chromophores, various blue color impressions could be obtained, some with high quantum yields. All compounds exhibit positive emission solvatochromism. The CT character indicated by this could be substantiated by TD-DFT calculations. Moreover, extending the coefficient density of the HOMO to two donors resulted in lower ΔE_{ST} values of 0.50 – 0.67 eV. Nevertheless, efficient reverse intersystem crossing (rISC) is not expected for these compounds. However, it could be deduced from these chromophores that a nitrogen atom in *ortho*-position proves to be positive with respect to a low ΔE_{ST} value.

Therefore, further focus of this work was directed to variously substituted 2-bromopyridines, which were used as acceptors in the BLEBS sequence. The triphenylamine-pyridine

chromophores **13** exhibit positive emission solvatochromism with moderate to good quantum yields. A *Hammett* correlation with the σ_I parameter was determined for both absorption and emission. Based on a solvatochromism study, a twisted intramolecular charge transfer (TICT) character was found for compound **13e**. This is reflected by a dual emission in THF, ethyl acetate and dichloromethane (Figure 1). The photophysical properties could be substantiated by TD-DFT calculations. The carbonyl-substituted chromophores of this series exhibit the lowest ΔE_{ST} values. To increase the twisting of the chromophores, the substitution pattern was changed from *meta*- to *ortho*. In addition, only electron-withdrawing substituents were considered.

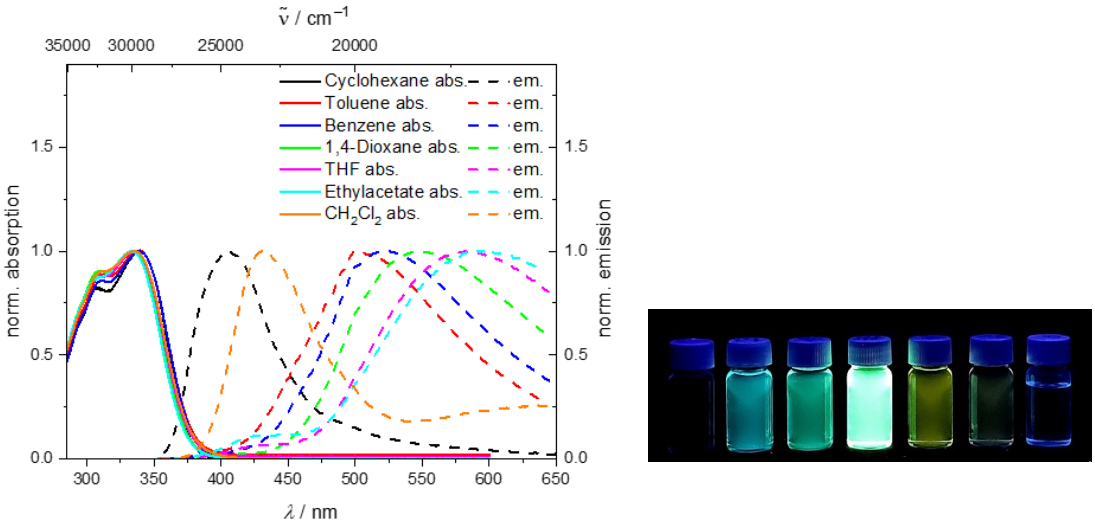


Figure 1: Solvatochromism and dual emission of compound **13e** in solvents of different polarity.

The structural changes of the triphenylamine-pyridine chromophores **15** resulted in lower ΔE_{ST} values. Again, the carbonyl-substituted compounds exhibit the lowest ΔE_{ST} values. Compound **15b** stands out with a ΔE_{ST} value of 0.32 eV in solution and 0.06 eV in a 1wt% PMMA film (Figure 2). Via gated emission spectra, delayed emission was observed for this compound. Using temperature dependent measurements of the luminescence lifetime of the delayed emission, the temperature dependence was also demonstrated. The lifetime of the delayed emission is 1.5 µs and is thus of particular interest for a technical application.

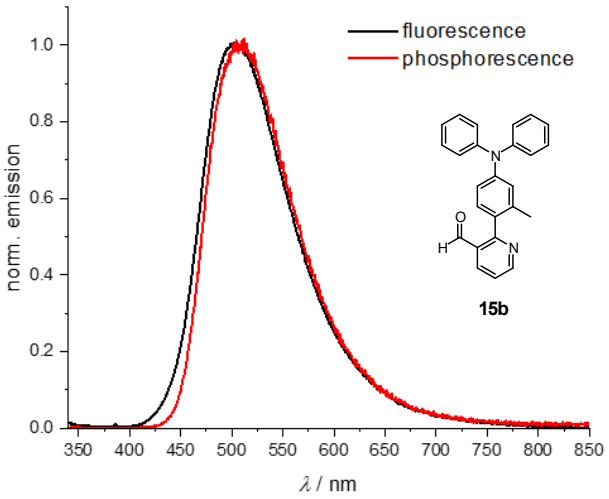


Figure 2: Fluorescence and phosphorescence spectra of compound **15b** in a 1wt% PMMA film for determination of the ΔE_{ST} value.

The introduction of a stronger donor moiety in triphenylamine-pyridine chromophores **16** also affected the photophysical properties. The emissions are bathochromically shifted with respect to compounds **15**. Moderate to good quantum yields of up to 0.80 can be obtained for blue to yellow emissions. In addition, high radiative rate constants are available for these compounds. Furthermore, the photophysical properties could be supported quantum chemically. Compound **16b** exhibits a low ΔE_{ST} value of 0.08 eV both in solution and in a 1wt% PMMA film. Further characterization with respect to possible TADF properties in a PMMA film revealed delayed emission for compound **16b** (Figure 3). Its lifetime was determined to be 4 µs, which is also sufficiently short for technical applications.

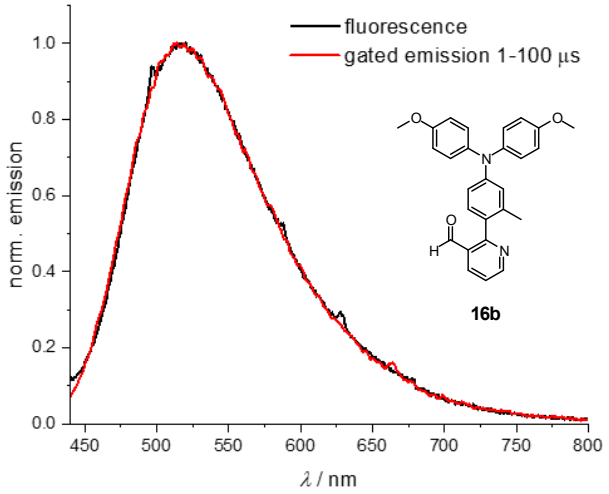


Figure 3: Fluorescence and gated emission spectrum of compound **16b** in a 1wt% PMMA film at 300 K.

Since both triphenylamine-pyridine chromophores **15** and **16** were found to be TADF emitters bearing a carbonyl-substituent, the structural motif was further extended to triphenylamine-phenyl(pyridinyl)methanone chromophores **18**. They exhibit green and yellow-orange emission, respectively, with moderate quantum yields in the solid state. By embedding into a PMMA matrix, these can be increased to 0.96. In solution, both chromophores exhibit positive emission solvatochromism and high radiative rate constants. The ΔE_{ST} values determined via low-temperature measurements are 0.26 and 0.09 eV in solution. Low ΔE_{ST} values of 0.21 and 0.07 eV were also determined in the 1wt% PMMA films. Gated emission spectra demonstrated delayed emission for both compounds, with lifetimes exhibiting a temperature dependence typical of TADF emitters (Figure 4). The lifetimes of these delayed emissions are 74.5 and 2 µs, respectively.

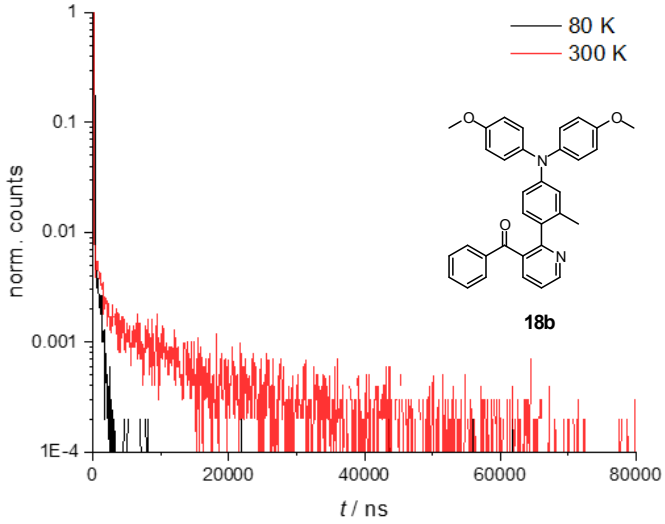


Figure 4: Temperature-dependent luminescence lifetimes of delayed emission of compound **18b** in a 1wt% PMMA film.

In the following, twisting was also attempted using planar rigid acceptors such as acridine. The two chromophores **20** shown exhibit green emission in the solid state with low quantum yields, which can be increased to 0.36 by embedding into a matrix. In addition, positive emission solvatochromism and high radiative rate constants were observed in solution. Low ΔE_{ST} values of 0.28 and 0.10 eV in toluene and 0.25 and 0.02 eV in a 1wt% PMMA film were determined via cryogenic measurements. Therefore, it was also possible to observe delayed emission by gated emission spectra for both compounds embedded in a PMMA film.

As another design concept for TADF chromophores, increasing the distance between donor and acceptor by a linker was considered. This resulted in the substance class of diphenylamino-terphenyl chromophores, which were presented with a phenylene and xylylene linker. The photophysical properties of compounds **22** were studied in the solid state, in a 1wt%

PMMA film and in solution. Deep blue emissions were observed with very good quantum yields of up to 0.99 for some compounds. Compound **22a** is particularly noteworthy as it exhibits a narrow emission band in the solid state. With a xylylene linker, the quantum yield decreases due to the stronger twist. Compounds **22** also exhibit positive emission solvatochromism. For compound **22a**, a change in dipole moment from 21 D was determined by *Lippert-Mataga* analysis (Figure 5). In addition, a balanced HLCT character was demonstrated by photophysical measurements and quantum chemical calculations. Its use in an OLED device resulted in an EQE of 2%.

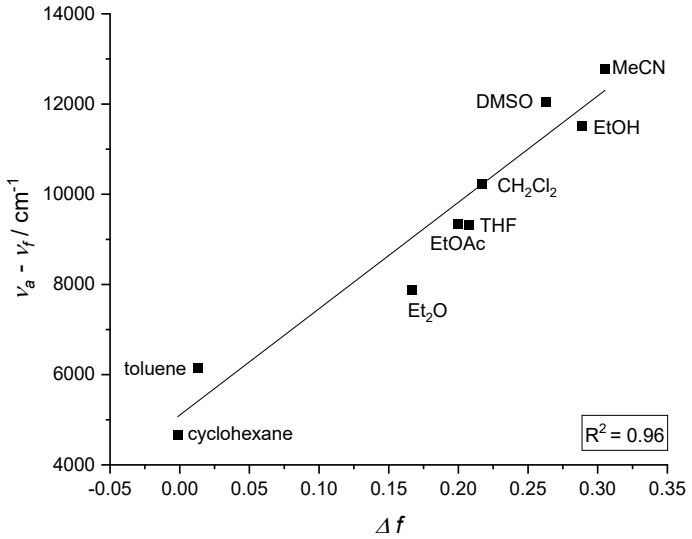


Figure 5: *Lippert-Mataga* analysis for compound **22a**.

The diphenylamino-terphenyl chromophores **23** were modified by a stronger donor. This resulted in a bathochromic shift in emissions and a decrease in quantum yields as an increase in the non-radiative rate constant was observed. Excimers were identified in the solid state for compounds **23a** and **23c**. The photophysical properties in solution were also demonstrated by TD-DFT calculations. These revealed a mixed LE/CT character for compound **23a**, again suggestive of an HLCT character. The modification also resulted in lower ΔE_{ST} values than for compounds **22**.

The third generation of diphenylamino-terphenyl chromophores **24** exhibits equally interesting photophysical properties. The deep blue emission was still observed, only the quantum yields decreased due to the stronger twisting. Also positive is the decrease in ΔE_{ST} values, especially for the doubly twisted compound **24b**. Quantum chemical calculations provided evidence for the photophysical properties. Moreover, the involved transitions also suggest an HLCT character for compound **24a**.

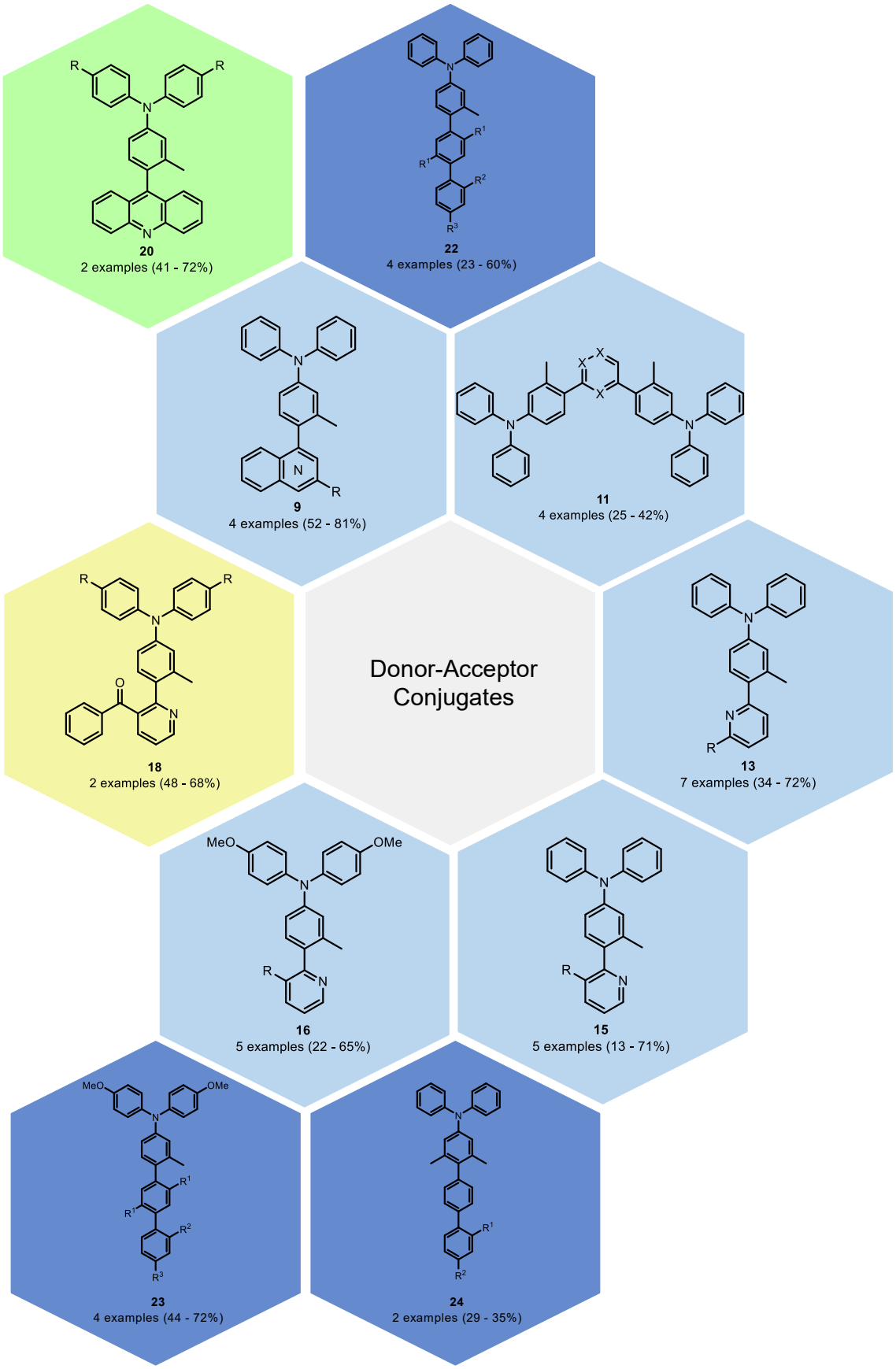


Figure 6: Overview of the represented triphenylamine chromophores.

2 Einleitung und Zielsetzung

2.1 Einleitung

Das 21. Jahrhundert steht im Zeichen des Klimawandels. Die Klimaforschung besagt, dass es zwingend notwendig ist, eine Erderwärmung auf 1.5 Grad zu begrenzen. Die nächsten Jahrzehnte sind entscheidend. Nachhaltigkeit, Energieeinsparung, Energieeffizienz und Ressourcenschonung sind nur einige Schlagworte der heutigen Zeit. Vieles wird hinterfragt werden müssen und es sind umfangreiche Neu- und Weiterentwicklungen in allen Bereichen der Wissenschaft notwendig. Die Chemie kann mit ihrer Grundlagenforschung signifikant dazu beitragen, die anspruchsvollen ökologischen, ökonomischen und politischen Ziele zu erreichen und die zunehmende Digitalisierung in allen Bereichen der Gesellschaft, insbesondere der Arbeitswelt, nachhaltig mitzugestalten.

Ein Baustein zum Schutz der Umwelt kann eine Optimierung im Bereich der optischen Elektronik sein. Diese Technologie wird alltäglich von Milliarden Nutzern in Anspruch genommen und erhält zunehmend Einzug in vielen Bereichen unseres Lebens. Seien es Smartphones, großflächige Bildschirme als Werbeflächen oder als Nutzeroberflächen in autonom fahrenden Fahrzeugen. Dem damit verbundenen erhöhten Verbrauch an Energie und Ressourcen, wie seltenen Metallen oder Erden, muss daher zur Einhaltung der oben genannten Ziele entgegengesteuert werden. Es ist zu erahnen, welch großes Potential sich in nachhaltigen Verbesserungen dieser Technologien verbirgt, wenn sie die ebenfalls gestiegenen Kundenanforderungen erfüllen und so global Akzeptanz finden.

2.1.1 OLED

In den letzten Jahrzehnten rückte die organische Elektronik in den Fokus der wissenschaftlichen und industriellen Forschung.[1] Aufgrund des großen Interesses daran, sind viele Technologien bereits in ihrer Entwicklung weit fortgeschritten und finden sich im Alltag wieder. So sind in Smartphones, Uhren oder auch TV-Geräten heutzutage viele organische Leuchtdioden verbaut.[2] Sie weisen einige Vorteile wie eine gute Auflösung, hohe Kontraste, weitere Betrachtungswinkel und die Möglichkeit transparenter Displays gegenüber anderen Technologien auf.[3] Der Ausgangspunkt dieser Technologie liegt jedoch weit zurück. 1963 wurde die Elektrolumineszenz organischer Moleküle an Anthracen Einkristallen verdeutlicht.[4] Die erste Einschicht-OLED wurde daraufhin 1982 durch die Gruppe von *Vincett* entwickelt. Sie bestand aus einer elektrolumineszierenden Emitterschicht zwischen zwei Kontaktelektroden, die auf einem transparenten Glassubstrat aufgebracht war.[5] Diese Technologie wurde dann 1987 durch die Mehrschicht-OLED abgelöst. *Tang* und *VanSlyke* präsentierten das erste OLED-Device, das mit geringen Spannungen betrieben wurde und damit die zuvor

limitierenden Faktoren überwinden konnte.[6] Damit entfalteten die organischen Leuchtdioden ihr Potential.

Heutige OLEDs sind typischerweise Mehrschicht-Devices, die aus einer Vielzahl organischer Halbleiter bestehen (Abbildung 7A).[7] Beim Anlegen einer elektrischen Spannung werden an der Kathode Elektronen und an der Anode Löcher erzeugt. Als Kathodenmaterial wird häufig Calcium, Barium oder auch eine Magnesium/Aluminium-Legierung verwendet.[8] Als Anode hat sich transparentes Indium-Zinn-Oxid (ITO) aufgrund der hohen Austrittsarbeit etabliert.[9] Diese Ladungsträger werden dann in die Elektroninjektionsschicht (EIL) und die Lochinjektionsschicht (HIL) injiziert. Als Materialien werden für diese Schichten organische Moleküle eingesetzt, deren energetische Niveaus des HOMO und LUMO auf die Arbeitsfunktion der angrenzenden Elektrode abgestimmt sind. Dies ermöglicht eine höhere Ladungsinjektion.[10] Anschließend migrieren sie in entgegengesetzte Richtungen durch die Elektronentransportschicht (ETL) und Lochtransportschicht (HTL). Auch bei diesen Schichten ist die Übereinstimmung der Energien der Grenzorbitale sowohl mit den EIL und HIL-Schichten als auch mit dem eingesetzten organischen Emitter von Bedeutung.[10] Das Elektron wird vom LUMO eines Moleküls in das LUMO des Nachbarmoleküls übertragen. Dabei bildet sich ein Radikalanion. Für die Löcher gilt dementsprechend die Übertragung von HOMO zu HOMO unter Ausbildung eines Radikalkations. Der Migrationsprozess wird auch als hopping bezeichnet (Abbildung 7B).[9] In der Emitterschicht (EML) rekombinieren die Ladungsträger unter Bildung von Exzitonen.[11] Aufgrund der zugrundeliegenden Spinstatistik werden 25 % Singulett- und 75 % Triplett-Exzitonen gebildet. Diese relaxieren strahlend in den elektronischen Grundzustand. Die Farbe des emittierten Lichts ist daher eine Funktion der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand des Emitters. In der Emitterschicht können sowohl kleine organische Moleküle (SMOLEDs) als auch Polymere (PLEDs) eingesetzt werden, über deren Konjugationslänge die Wellenlänge des emittierten Lichts beeinflusst werden kann.[9]

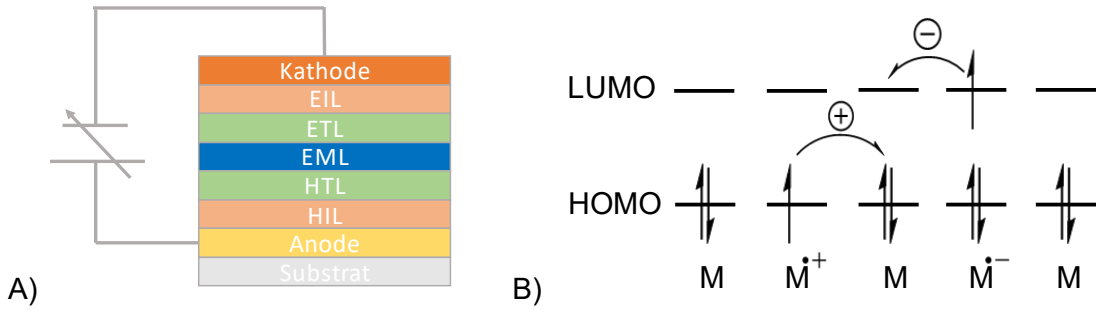


Abbildung 7: A) Schematischer Aufbau einer Mehrschicht-OLED. B) Migrationsprozess der Ladungsträger.

Es wird zwischen verschiedenen Generationen von Emittern unterschieden. Als erste Generation werden reine Fluoreszenzemitter bezeichnet, die meist organische Farbstoffe sind. Da bei klassischen Fluoreszenzemittern nur 25 % der gebildeten Exzitons, die Singulett-Exzitons, genutzt werden können, ist die Effizienz auf einen externen Quanteneffizienz (EQE)-Wert von 5 % limitiert.[12] Zu dieser Generation der OLED Emitter gehört auch Alq_3, das in der von *Tang* und *VanSlyke* dargestellten OLED verwendet wurde (Abbildung 8).[13]

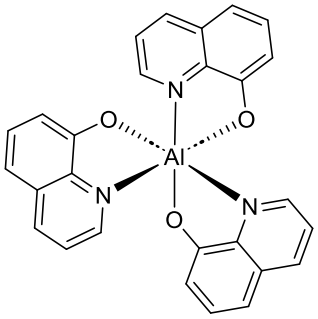


Abbildung 8: Von *Tang* und *VanSlyke* eingesetzter Fluoreszenzemitter Alq_3.

Die zweite Generation von Emittern sind die Phosphoreszenzemitter. Diese sind häufig Schwermetallkomplexe, welche Iridium oder Platin enthalten.[14,15] Durch die Schwermetalle werden Spin-Bahn-Kopplungen verstärkt. Dies beschleunigt die strahlende Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustandes durch Phosphoreszenz in den elektronischen Grundzustand. Damit kann eine interne Quanteneffizienz (IQE) von 100 % erzielt werden, was in EQE-Werten > 5 % resultiert.[12] Erstmals wurde 1999 von *Forrest* das grün emittierende *fac*-$Ir(ppy)_3$ eingesetzt, das aufgrund seiner exzellenten Stabilität und guten Elektrolumineszenz weit verbreitet als grüner Emitter ist (Abbildung 9).[11] Es erzielte bereits eine EQE von 8 % und übertraf damit klassische Fluoreszenzemitter.[15] Der Einsatz von Schwermetallen ist jedoch auch mit einigen Nachteilen verbunden.[16] Die Schwermetalle sind begrenzt verfügbar, toxisch und sehr kostspielig.[17] Im Vergleich zu Fluoreszenzemittern weisen sie zudem eine geringere Stabilität auf, da sie anfälliger gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sind.[16]

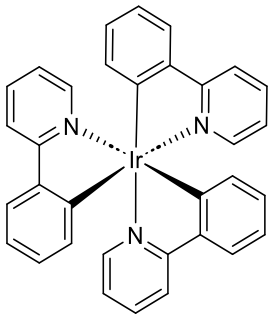


Abbildung 9: Grün emittierender Phosphoreszenzemitter *fac*-$Ir(ppy)_3$.

Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) Emitter stellen die dritte Generation dar. Sie weisen einen geringen energetischen Abstand zwischen dem ersten angeregten Singulett-Zustand und dem ersten angeregten Triplett-Zustand auf. Durch reverses Intersystem Crossing kann eine theoretische IQE von 100 % erhalten werden. Die dritte Generation der Emitter vereint damit die hohe Effizienz der Emitter der zweiten Generation mit der Stabilität der Emitter der ersten Generation.[17] Im Folgenden wird das Prinzip der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz genauer betrachtet.

2.1.2 TADF

Das Prinzip von TADF wurde schon frühzeitig beobachtet, jedoch nicht als dieses bezeichnet. Erstmals wurde 1929 bei der Untersuchung von Uransalzen durch *Perrin* von einer langlebigen Fluoreszenz berichtet.[18] Etwa zur gleichen Zeit beobachtete *Boudin* an Eosin in Glycerol eine „Phosphoreszenz“.[19] Zu dieser Zeit war der Begriff der Phosphoreszenz als langlebige Emission aus dem Singulett-Zustand definiert.[20] *Lewis* entdeckte daraufhin 1941 eine verzögerte Fluoreszenz bei temperaturabhängigen spektroskopischen Studien an Fluorescein in Boronsäuregläsern. Sie ermittelten für den Prozess eine Aktivierungsenergie von 8 kcal/mol.[21] Die bereits von *Boudin* beobachtete „Phosphoreszenz“ des Eosin wurde 1961 durch *Parker* und *Hatchard* als verzögerte Fluoreszenz wiederentdeckt. Sie detektierten eine Phosphoreszenz, die der heutigen Definition entspricht, aus dem Triplett-Zustand stammt und deklarierten die Entdeckung von *Boudin* als TADF.[22] Da TADF erstmals bei Eosin auf diese Weise beobachtet wurde, wird sie auch als verzögerte Fluoreszenz vom E-Typ bezeichnet (Abbildung 10). Seit der Einführung von neuen organischen Emittern mit diesen Eigenschaften durch *Adachi* im Jahr 2012 ist das Interesse an TADF-Emittern deutlich gewachsen.[16,23]

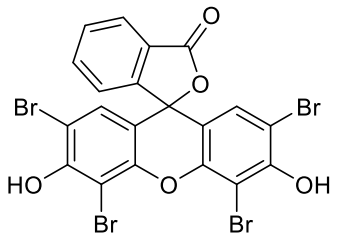
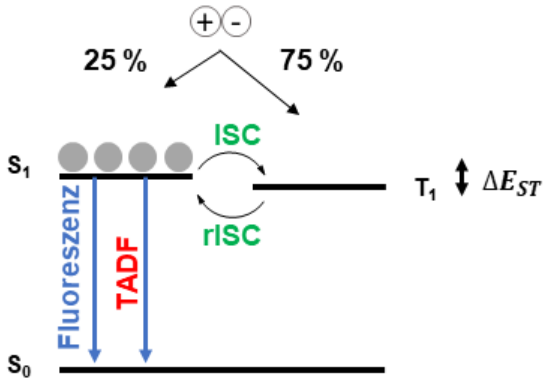


Abbildung 10: Eosin als Emitter der erstmaligen Entdeckung von TADF.

Photophysikalisch beruht das Funktionsprinzip von TADF-Emittern auf der thermisch induzierten Konvertierung von Triplett-Exzitons in Singulett-Exzitons durch reverses Intersystem Crossing (rISC). Dieses wird möglich, sofern ein geringer energetischer Abstand zwischen dem angeregten Singulett- und Triplett-Zustand (ΔE_{ST}) vorliegt.[16] Damit das rISC möglichst effizient ist, sollte der Abstand nicht größer als 0.3 eV sein.[24] Eine Anhebung des ersten angeregten Triplett-Zustandes verhindert zudem den strahlungslosen Übergang in den

elektronischen Grundzustand und erhöht damit ebenfalls die Effizienz des rISC, da sichergestellt ist, dass die Lebensdauer der Triplett-Zustände lang genug ist.[25] Findet der rISC-Prozess statt, können zwei Fluoreszenzen mit verschiedenen Lebensdauern detektiert werden (Schema 2). Die prompte Fluoreszenz weist eine Lebensdauer im ns-Bereich auf, wohingegen die verzögerte Fluoreszenz eine Lebensdauer im µs-Bereich besitzt. Dies ist mit der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand verbunden. Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität sind spinverboten und weisen daher deutlich längere Lebenszeiten als erlaubte Prozesse auf.



Schema 2: Schematische Beschreibung des TADF-Prinzips.

Das rISC aus dem Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand kann als monomolekulare Reaktion betrachtet werden. Die Ratenkonstante k_{rISC} kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 1).

$$k_{RISC} = A \cdot e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{k_B T}} \quad (1)$$

Dabei entspricht k_B der Boltzmann Konstante und T der Temperatur. ΔE_{ST} kann ebenso definiert werden als:

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J \quad (2)$$

Daraus resultiert, dass eine Minimierung des ΔE_{ST} eine Minimierung der Austauschenergie J bedingt. Dies ist durch eine Reduzierung des Überlapps zwischen dem HOMO- und LUMO-Grenzorbital zu erreichen und entspricht in erster Näherung ihrer räumlichen Trennung.[25] Damit verbunden ist auch eine Verringerung der Oszillatorstärke und der strahlenden Ratenkonstante k_F.[26] Damit konkurrierende nicht-strahlende Desaktivierungspfade nicht überwiegen, sollte diese in TADF-Emittern allerdings größer als 10^{-6} s^{-1} sein.[27]

Wie zuvor erwähnt, kann TADF durch ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem ersten angeregten Singulett- und dem ersten angeregten Triplett-Zustand beschrieben werden.[22,28] Es wird davon ausgegangen, dass beide Populationen sich jederzeit im Gleichgewicht

befinden. Dies bedeutet, dass die Ratenkonstanten k_{rISC} und k_{ISC} höher sind als die strahlende Ratenkonstante k_f. Die Gleichgewichtskonstante K kann daher wie folgt beschrieben werden:

$$K = \frac{[S_1]}{[T_1]} = \frac{k_{rISC}}{k_{ISC}} = \frac{1}{3} \cdot e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{k_B T}} \quad (3)$$

Die Ratenkonstante des TADF-Prozesses k_{TADF} wird durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, in diesem Fall die Fluoreszenz, bestimmt und kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$k_{TADF} = \frac{1}{3} \cdot k_f \cdot e^{\frac{-\Delta E_{ST}}{k_B T}} \quad (4)$$

Häufig finden jedoch TADF-Emitter Verwendung, die eine hohe Quantenausbeute aufweisen und deren strahlenden Ratenkonstante k_f deutlich größer ist als die Ratenkonstante k_{rISC}.[29] Dann gelten die zuvor beschriebenen Annahmen nur noch bedingt und andere Faktoren üben einen größeren Einfluss auf das rISC aus.[30]

Es gibt verschiedene Designprinzipien, um kleine ΔE_{ST}-Werte zu erhalten. Das wohl am weitesten verbreitete Prinzip ist die Verknüpfung eines elektronenreichen Donors (D) mit einem elektronenziehenden Akzeptor (A).[26] In Kombination mit einer starken Torsion durch sterisch anspruchsvolle Gruppen kann eine Separation der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale erfolgen. Dabei gilt, je stärker die Torsion, desto geringer der Überlapp der Grenzorbitale. Durch eine Modulation des Donors und des Akzeptors kann der Torsionswinkel so eingestellt werden, dass der Überlapp ausreichend gering ist, um rISC zu ermöglichen, und die Oszillatorstärke genügend groß bleibt.[31] Die Koeffizientendichte des HOMO ist auf dem Donor und die des LUMO auf dem Akzeptor lokalisiert.[16] Folglich resultieren Charge-Transfer (CT)-Zustände, die über die Emissionssolvatochromie nachgewiesen werden können.[25] Wichtig ist zudem eine rigide Struktur, um nicht-strahlende Desaktivierungspfade wie Schwingungen und Rotationen zu verhindern. Als Donoren werden in der Literatur häufig Carbazole, Phenothiazine oder Triphenylamine eingesetzt. Etablierte Akzeptoren sind unter anderem funktionelle Gruppen wie Nitrile, Aldehyde und Sulfone, aber auch Heterocyclen wie Triazine und Pyrimidine werden als Strukturmotive verwendet.[17] Dieses Designprinzip ist nicht auf die Darstellung von D-A-Konjugaten begrenzt. Das Motiv von D-π-A, D-A-D-, A-D-A- oder auch die Verwendung von mehr als zwei Donoren kann in TADF-Eigenschaften resultieren. Der von *Adachi* 2012 publizierte TADF-Emitter 4CzIPN, der vier Donor-Einheiten trägt, weist in einer OLED einen EQE-Wert von 19.3 % auf (Abbildung 11).[27] Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor ist ebenso zielführend, da mit zunehmendem Abstand, die Austauschenergie abnimmt.[32]

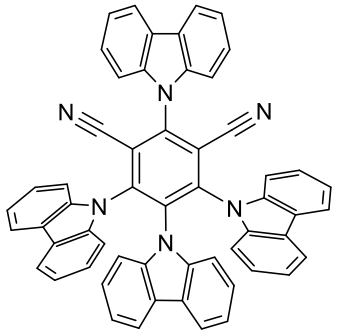


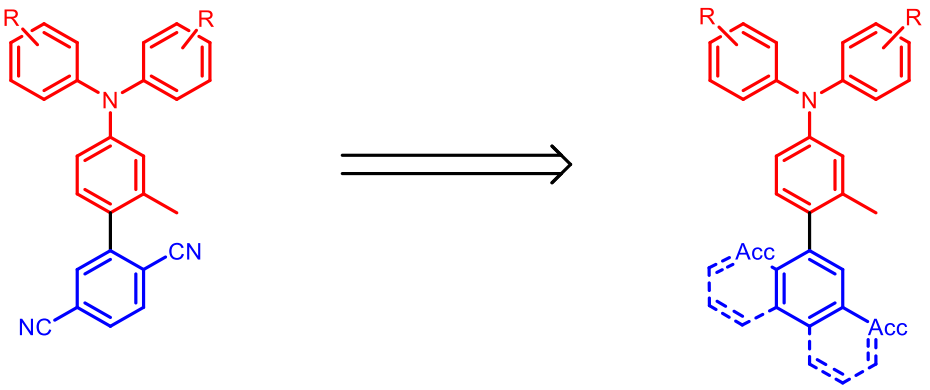
Abbildung 11: TADF-Emitter 4CzIPN entwickelt von *Adachi*.

2.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Synthese von neuartigen konformationell verdrillten Chromophoren. 2018 wurde die erste Generation der TADF-Chromophore in der *Müller* Gruppe etabliert. Diese basierte vornehmlich auf einem unsubstituierten Triphenylamin-Donor, der mit einem Dinitril-Akzeptor verknüpft ist (Schema 3).[33]

Ausgehend von dieser Leitstruktur, sollte eine zweite Generation entwickelt werden. Dabei liegt der Fokus auf bi(hetero)aryl-Akzeptoren. Um den ΔE_{ST}-Wert zu modulieren, sind vor allem elektronenziehende Substituenten wie CN oder C=O zu untersuchen. Das Zusammenspiel von Donor- und Akzeptorstärke sollte ebenso betrachtet werden. Daher sind auch elektronenschiebende Substituenten am Donor anzubringen und ihr Einfluss auf den ΔE_{ST}-Wert zu bewerten. Das Substitutionsmuster, sowie die Konjugationslänge sollten variiert werden, sodass Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgestellt werden können. Es sollten nicht nur D-A-Konjugate berücksichtigt werden. Auch die Umsetzung anderer Designprinzipien wie die Darstellung von D-A-D-Konjugaten oder die Vergrößerung des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor sollte angestrebt werden.

Die Synthese der neuartigen Chromophore sollte über eine Ein-Topf-Methodik wie der BLEBS-Sequenz erfolgen. Alle neu dargestellten Chromophore waren umfassend photophysikalisch durch UV/Vis-Spektroskopie zu charakterisieren. Die experimentellen Ergebnisse sollten durch quantenchemische Rechnungen unterstützt werden.



erste Generation zweite Generation

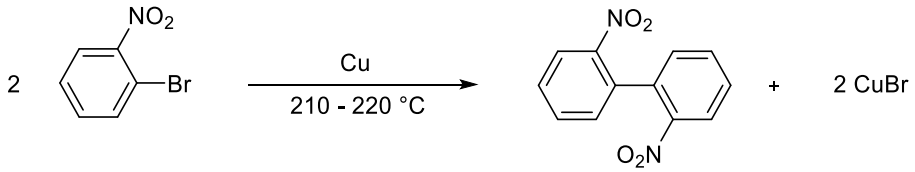
Schema 3: Leitstrukturen der ersten und zweiten Generation neuartiger potentieller TADF-Chromophore.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Methoden

3.1.1 *Ullmann*-Kupplung

Mit dem Namen *Ullmann* sind verschiedene Reaktionen verbunden.[34] Zum einen die *Graebe-Ullmann*-Synthese, die die Darstellung von Carbazolen ausgehend von *o*-Diaminobiphenyl beschreibt.[35] Des Weiteren ist die *Ullmann*-Kondensation bekannt. Durch Verwendung von katalytischen Mengen Kupfer kann ausgehend von *o*-Chlorbenzoesäure die Reaktion mit Phenolen, Thiophenolen oder aromatischen Aminen erfolgen.[34,36] 1903 wurde erstmals die Reaktion von *ortho*-Chlorbenzoesäure mit Anilin berichtet.[37] Die Verwendung von Kupfer ermöglicht zudem die Darstellung von Biarylen (Schema 4).[38] Diese Methode zur C-C-Bindungsknüpfung wurde bereits 1901 von *Ullmann* veröffentlicht.[39]



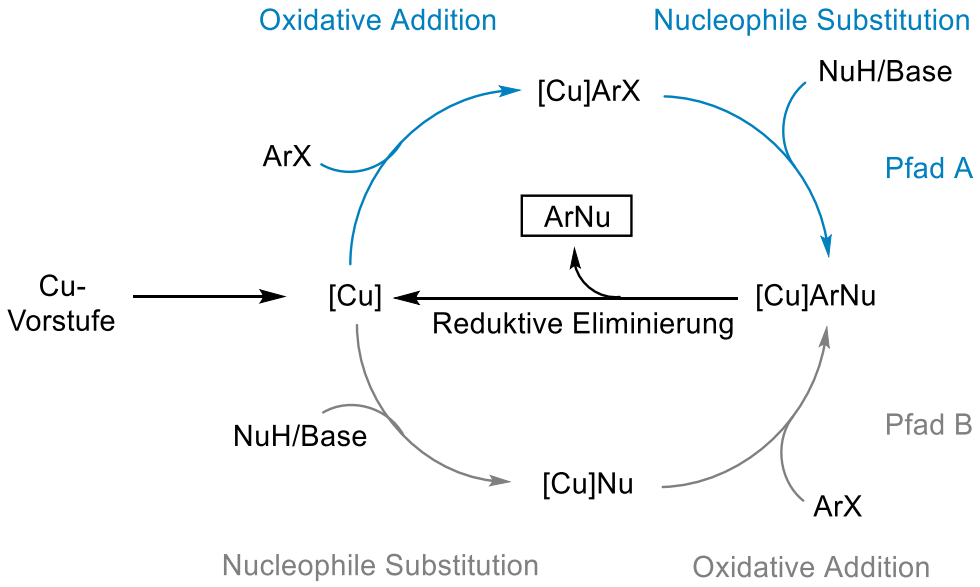
Schema 4: Erste von *Ullmann* berichtete Reaktion zur Darstellung von Biarylen.[39]

Die *Ullmann*-Kondensation, oder auch *Ullmann*-Kupplung genannt, stellt damit eine Schlüsselreaktion zur Knüpfung neuer C-C-, C-N-, C-O- und C-S-Bindungen dar. Die dadurch zugänglichen Strukturmotive sind in vielen biologisch aktiven Molekülen und Materialvorstufen verbreitet.[40] Die Kondensationen waren viele Jahrzehnte die nützlichsten Methoden zur Knüpfung solcher Bindungen und hielten auch in der Industrie Einzug. Aufgrund von drastischen Reaktionsbedingungen, mäßigen Ausbeuten und einer begrenzten Substratpalette wurde das Potential der Methodik lange Zeit jedoch nicht vollends ausgeschöpft. Lediglich bei Arylhalogeniden mit elektronenziehenden Substituenten konnte eine erhöhte Reaktivität festgestellt werden.[40] Der Einsatz von Ultraschall oder anderen Basen führte zu keinem vergrößerten Anwendungsspektrum.[41] Ein Durchbruch gelang im Jahr 2001. Die Verwendung von zweizähnigen Liganden ermöglichte deutlich mildere Reaktionsbedingungen. Im Jahr 2006 gelang es der Gruppe von *Buchwald Ullmann*-Kupplungen bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten durchzuführen.[42]

Neue Reaktionsbedingungen berücksichtigen das Konzept der grünen Chemie und ermöglichen außerdem *Ullmann*-Kupplungen in wässrigem Medium unter Mikrowellenstrahlung.[43] Zudem sind neue Katalysatorsysteme entwickelt worden. So kann der katalytisch wirkende Kupferkomplex auf Silica immobilisiert werden. Eine gute Abtrennung

nach der Reaktion, sowie eine mögliche Reinigung und Wiederverwendung erhöhen ebenso die industrielle Anwendbarkeit.[44]

Der genaue Reaktionsmechanismus der kupferkatalysierten Ullmann-Kupplung ist heutzutage noch nicht vollständig verstanden.[40] Als Reaktionsmechanismus können zwei verschiedene Reaktionspfade aufgestellt werden (Schema 5). Für beide Pfade wird zunächst aus der Kupfer-Vorstufe eine katalytisch aktive Cu(I)-Spezies gebildet. Als Cu(I)-Spezies kann unter anderem Kupfer(I)iodid eingesetzt werden, wobei der Schritt der Herstellung der aktiven Cu(I)-Spezies aus der Cu-Vorstufe entfällt.[45] Über Pfad A tritt zuerst eine oxidative Addition an der Cu(I)-Spezies mit dem Arylhalogenid (ArX) ein. Das Cu(I) wird dabei zu Cu(III) oxidiert.[40] Im Anschluss kommt es zu einer nucleophilen Substitution mit dem Nucleophil NuH (z.B ein Amin) in Gegenwart einer Base. Die Base deprotoniert das Nucleophil und erhöht somit die Reaktivität. Das Halogenid ist bei der nucleophilen Substitution die Austrittsgruppe. Die Cu(III)-Spezies bleibt nach der nucleophilen Substitution erhalten. Bei dieser Reaktionsstufe unterscheiden sich die Reaktionspfade nicht mehr. Als letzten Schritt geht die Cu(III)-Spezies eine reduktive Eliminierung ein, wodurch die aktive Cu(I)-Spezies zurückgewonnen und das Kupplungsprodukt (ArNu) gebildet wird. Beim Pfad B wird zuerst die nucleophile Substitution, in Gegenwart einer Base, an der katalytischen Cu(I)-Spezies stattfinden. An die entstandene Cu(I)-Spezies wird das Arylhalogenid (ArX) oxidativ addiert, wodurch die Cu(III)-Spezies entsteht. Der weitere Reaktionsschritt entspricht dem Pfad A. Es hat sich gezeigt, dass die Kupplung bevorzugt über den Reaktionspfad B abläuft.[40]

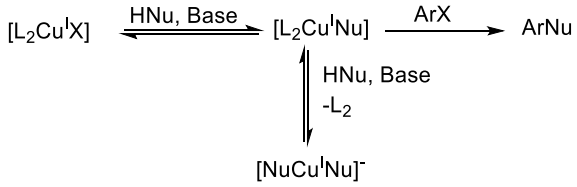


Schema 5: Mögliche Reaktionspfade der kupferkatalysierten *Ullmann*-Kupplung.

Die Gruppe um *Buchwald* zeigte mithilfe von kinetischen Daten, dass durch hohe Ligandenkonzentrationen die Bildung eines intermediären Kupferkomplexes mit dem

Nucleophil begünstigt wird. Damit stellt die Aktivierung des Arylhalogenids den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.[46]

Nach Reaktionspfad B werden im Folgenden die unterschiedlichen Cu(I)-Komplexe der nucleophilen Substitution und die Bildung des Kupplungsprodukts ArNu aufgeführt, wobei die Abhängigkeit der Komplexbildung von der Konzentration des Liganden deutlich wird (Schema 6).

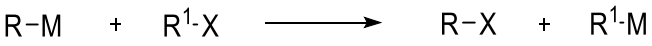


Schema 6: Cu(I)-Komplexe der nucleophilen Substitution bei unterschiedlichen Ligandenkonzentrationen und Bildung des Kupplungsprodukts nach Reaktionspfad B.

Liegt eine hohe Ligandenkonzentration vor, bildet der Kupfer(I)-Komplex $[L_2Cu^INu]$ die aktive Zwischenstufe für die oxidative Addition. Bei geringer Ligandenkonzentration wird die Bildung des $[NuCu^INu]$-Komplexes begünstigt, der jedoch weniger reaktiv gegenüber dem Arylhalogenid ist. Durch den Schritt der oxidativen Addition an den $[L_2Cu^INu]$-Komplex kommt es zu der Bildung eines fünffach koordinierten Kupfer(III)-Atoms. Aus dieser Koordination erfolgt die reduktive Eliminierung über eine quadratisch-pyramidale Struktur.[46]

3.1.2 Halogen-Metall-Austausch

Der Halogen-Metall-Austausch ist eine oftmals angewendete synthetische Methode. Ein Halogenatom eines (Hetero)Aryl- oder Alkylhalogenids kann dabei in Anwesenheit einer metallorganischen Verbindung gegen das Metallatom ausgetauscht werden (Schema 7). Diese Reaktion ist mit vielen Metallen durchführbar.[47] Näher betrachtet wird im Folgenden der Halogen-Lithium-Austausch. Dieser wurde erstmals unabhängig 1938 von *Wittig* und 1939 von *Gilman* entdeckt.[48]

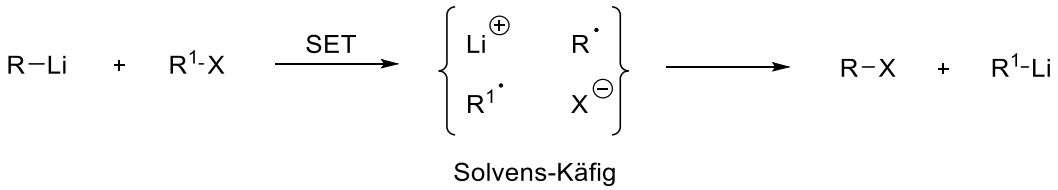


Schema 7: Schematische Reaktionsgleichung eines Halogen-Metall-Austausch.[49]

Die Reaktion ist nicht an allen Arylhalogeniden möglich. So sind Arylfluoride nicht und Arylchloride nur begrenzt einsetzbar.[50] Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion nimmt in der Reihenfolge I>Br>Cl ab.[51] Die Reaktion ist reversibel und kinetisch kontrollierbar, sodass ein H-Metall-Austausch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet wird. Selbst bei tiefen Temperaturen stellt sich rasch ein Equilibrium ein, das die stabilere Organolithium-Verbindung begünstigt. Zudem werden unter diesen Bedingungen auch weitere funktionelle Gruppen toleriert.[50]

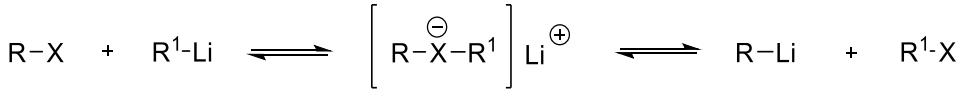
Seit seiner Entdeckung ist der Halogen-Metall-Austausch mechanistisch noch nicht eindeutig geklärt.[52] Verschiedene mechanistische Ansätze wie Vier-Zentren-Übergangszustände[51], Radikalkettenreaktionen[53] oder die Bildung eines at-Komplexes[54] wurden diskutiert. Diverse experimentelle Belege stützen das Modell der Radikalkettenreaktion. Es wird angenommen, dass die Reaktion durch einen single-electron-transfer (SET) eingeleitet wird (Schema 8).

Durch ESP- und CIDNP-Spektroskopie konnte die Bildung von Radikalen während der Reaktion nachgewiesen werden.[55][56] Welche Rolle die Radikale in der Reaktion spielen, ist jedoch noch nicht geklärt. Sie können auf zahlreichen Wegen reagieren.[53]



Schema 8: Vorgeschlagener radikalischer Mechanismus für den Halogen-Metall-Austausch.[49]

Wittig postulierte eine weitere mechanistische Vorstellung. Intermediär soll durch den nukleophilen Angriff der metallorganischen Verbindung an das Arylhalogenid ein Halogen-at-Komplex gebildet werden (Schema 9).[53] Diese mechanistische Vorstellung wird durch die erfolgreiche spektroskopische Beobachtung eines bei der Reaktion auftretenden Iod-at-Komplexes gestützt.[57] Basierend auf der Beobachtung, dass Iod-at-Komplexe unter Radikalbildung zerfallen können, ist anzunehmen, dass kein klar abgegrenzter Mechanismus formuliert werden kann.[58]

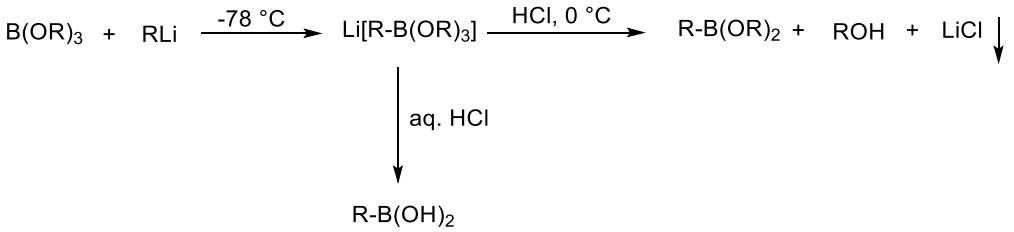


Schema 9: Vorgeschlagener Mechanismus unter Bildung eines at-Komplexes.[59]

3.1.3 Borylierung

Organoborverbindungen können über eine direkte Borylierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen dargestellt werden. Dabei reagieren elektrophile Borverbindungen üblicherweise mit Grignard- oder Lithiumverbindungen.[60] Sie sind aufgrund ihrer hohen Kompatibilität mit verschiedenen funktionellen Gruppen, einer geringen Toxizität und der leichten kommerziellen Verfügbarkeit oft Schlüsselsubstanzen in organischen Reaktionen.[61]

Für Kreuzkupplungsreaktionen, wie die *Suzuki*-Kupplung, können sowohl Boronsäureester als auch Boronsäuren verwendet werden.[62] Die klassische Synthese von Boronsäuren bzw. Boronsäureestern erfolgt bei tiefen Temperaturen von -78 °C ausgehend von Organolithiumverbindungen mit Trialkylboraten oder Trialkylboratestern. In einer schnellen Reaktion können sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Nach Abschluss der Reaktion ist der Borat-Komplex als Lithiumsalz ebenfalls bei höheren Temperaturen stabil.[63] Eine Aufarbeitung der Borat-Komplexe mit wasserfreiem Chlorwasserstoff ermöglicht die Darstellung von Boronsäureestern. Dies ist vor allem bei Reaktionen mit Triisopropylborat als Borylierungsreagenz sehr effizient.[64] Eine abschließende Protonierung neutralisiert das entstehende Alkoholat (Schema 10). Die wässrig-saure Aufarbeitung führt hingegen zu den Boronsäuren.[65]

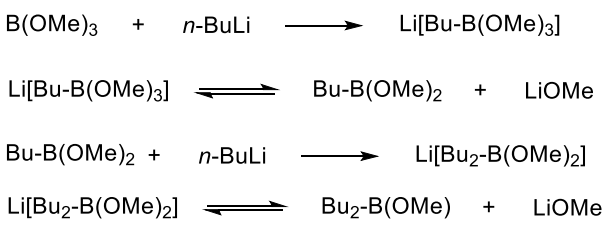


Schema 10: Reaktionsschema der Borylierung von Organolithiumverbindungen mit Trialkylboraten bzw. Trialkylboratestern und anschließender Protonierung.[63,65]

Die Borspezies reagieren aufgrund des Vorhandenseins von lediglich drei Bindungspartnern am Boratom als Elektrophile. Borverbindungen werden auch als Elektronenmangelverbindungen bezeichnet und gehen zur Vervollständigung des Elektronenoktetts daher oftmals Bindungen mit Nucleophilen ein.[66] Durch die Addition der Nucleophile werden at-Komplexe gebildet, in denen das Boratom vierbindig vorliegt und eine negative Ladung aufweist.[67] Dadurch besteht das Bestreben das Nucleophil freizusetzen oder eine 1,2-Migration einzugehen, um erneut eine Verbindung mit einem dreibindigen Boratom zu erhalten.[66] Die borbasierten at-Komplexe besitzen aufgrund des vervollständigten

Elektronenoktetts hohe Stabilitäten.[68] Sie können in Ein-Topf-Verfahren ohne weitere Aufarbeitung in Kreuzkupplungsreaktionen wie der *Suzuki*-Kupplung eingesetzt werden.[69]

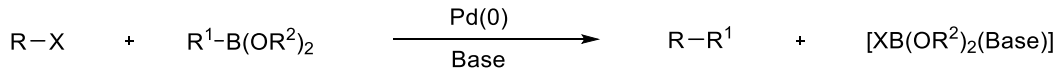
Durch die Zugabe eines Überschusses an Borat können ebenfalls Reste von Organolithiumverbindungen abgefangen werden. Sofern ein Halogen-Metall-Austausch vorangegangen ist, wird oftmals die Borylierung als Abfangreaktion eingesetzt, um Rückstände von *n*-BuLi zu deaktivieren. Der sich dabei bildende Butyl-Borat-Komplex steht im Gleichgewicht mit der Bildung von Lithiummethanolat. Dieses fällt in organischen Lösungsmitteln als Salz aus (Schema 11). Durch ein Äquivalent Trimethylborat können somit zwei Äquivalente *n*-BuLi deaktiviert werden.[63]



Schema 11: Reaktionen von Alkyllithiumverbindungen mit Trialkoxyboranen.[63]

3.1.4 *Suzuki*-Kupplung

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen sind in der modernen Chemie von großer Bedeutung, da sie der C-C-Bindungsknüpfung dienen (Schema 12). Die im Jahre 1981 von *Suzuki* entdeckte Kreuzkupplungsreaktion ist heute eine wichtige Synthesemethode zur Darstellung von Biarylen.[70] Die *Suzuki*-Kupplung kann ebenso als *Suzuki-Miyaura*-Kupplung bezeichnet werden.[62] Neben der Darstellung von Biarylen kann sie auch in der Alkylierung von Arylhalogeniden eingesetzt werden, da ebenfalls sp- oder sp^3-hybridisierte Zentren mit dem Arylhalogenid verknüpft werden können.[71] Sie zählt zu den häufigsten angewandten Methoden für Kreuzkupplungsreaktionen.[72]



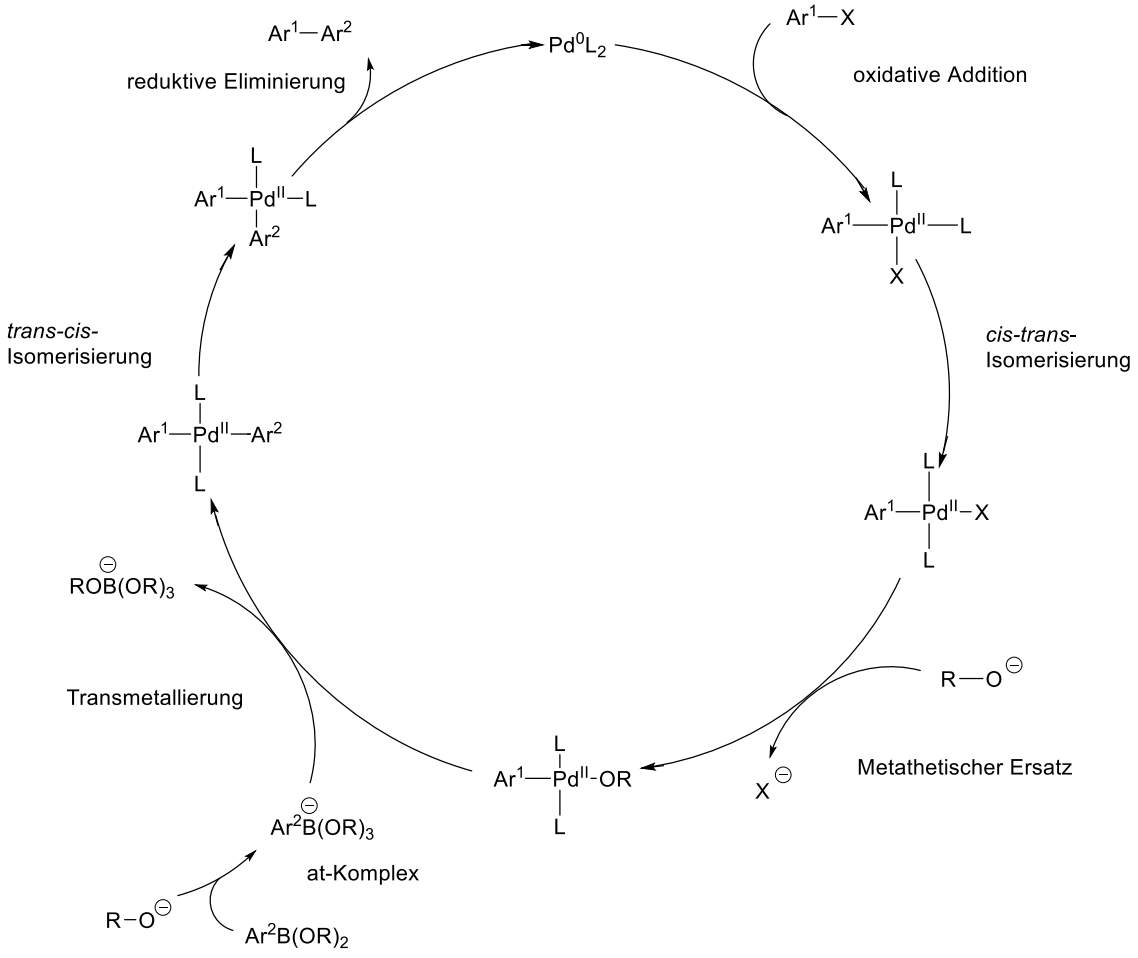
Schema 12: Allgemeine Reaktionsgleichung einer *Suzuki*-Kupplung.

Die *Suzuki*-Reaktion hebt sich vor allem durch zahlreiche Vorteile von weiteren Methoden der C-C-Bindungsknüpfung ab. Die Reaktanden sind leicht zugänglich und stabil gegenüber Sauerstoff und Wasser.[73] Daher kann die Reaktion ebenfalls unter milden Reaktionsbedingungen in Wasser erfolgen. Zudem zeichnet sich die Reaktion durch eine hohe Toleranz funktioneller Gruppen aus. Durch den geringen Einfluss sterischer Hinderung, weist die *Suzuki*-Kupplung ebenso eine hohe Regio- und Stereoselektivität auf. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Reaktion auch für die Anwendung in Ein-Topf-Synthesen interessant.[70]

Der Mechanismus der *Suzuki*-Kupplung verläuft nach dem allgemeinen Prinzip einer Kreuzkupplungsreaktion (Schema 13). Ein Pd(0)-Komplex mit freien Koordinationsstellen katalysiert die Reaktion. Der erste Schritt ist zunächst die oxidative Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkomplex. Dabei erhöht sich die Oxidationsstufe des Palladiums auf +II. Die Arylhalogenide unterscheiden sich bei der oxidativen Addition in ihrer Geschwindigkeit. Je geringer der Abstand des σ*- und σ-Orbitals des Arylhalogenids ist, desto schneller ist die oxidative Addition, da die Wechselwirkung mit dem Metall größer ist. Demzufolge reagieren Iodide schneller als Bromide und Chloride. Darüber hinaus können auch Triflate anstelle eines Halogenids oxidativ an das Palladium addiert werden.[74] Diese besitzen eine deutlich größere Reaktivität gegenüber Organylchloridverbindungen.[69] Die oxidative Addition ist meist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.[69]

Ebenso haben die Liganden einen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Elektronenreiche Liganden erhöhen die Elektronendichte am Palladium und beschleunigen so die oxidative Addition.

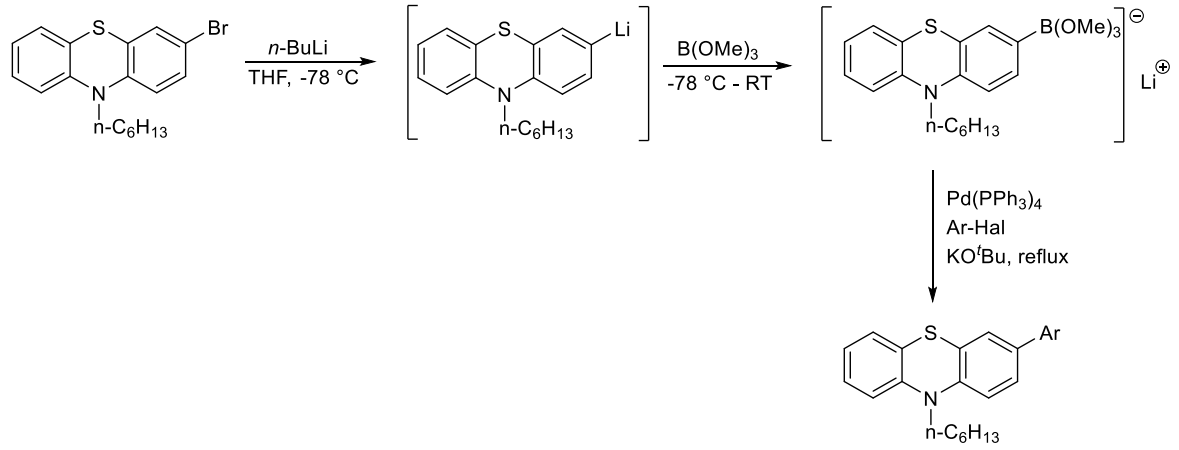
Auf die oxidative Addition folgt zunächst eine *cis-trans*-Isomerisierung, welche die nachfolgende Transmetallierung ermöglicht. Außerdem wird ein metathetischer Ersatz des Halogenids durch die Base angenommen. Die Elektrophilie des Palladiumkomplexes wird dadurch erhöht.[69] Da Bor-Verbindungen Elektronenmangelverbindungen sind, kann die Transmetallierung nicht wie in anderen Kreuzkupplungs-Reaktionen erfolgen. Eine Aktivierung der Bor-Verbindung erfolgt daher im Sinne einer Quaternisierung durch eine negativ geladene Base.[75] Es bildet sich ein at-Komplex, der in der nachfolgenden Transmetallierung einen Arylrest auf den Palladiumkomplex überträgt. Anschließend folgt eine *trans-cis*-Isomerisierung. Diese ist für die reduktive Eliminierung, in der das Produkt der Kupplungsreaktion freigesetzt wird, notwendig, da diese nur *cis*-ständig erfolgen kann. Der Katalysator wird dabei zurückgewonnen und kann einen weiteren Katalysezyklus eingehen.[69]



Schema 13: Mechanismus der *Suzuki*-Kupplung.

3.1.5 BLEBS-Sequenz

Die BLEBS-Sequenz ist ein effizientes Ein-Topf-Verfahren zur Darstellung verschiedener Verbindungen, das von *Franz* entwickelt wurde. Hervor ging diese Methode 2008 aus einem zweistufigen Reaktionsprotokoll, bei dem zunächst ein Brom-Lithium-Austausch und eine anschließende Borylierung erfolgte. Der entsprechende Boronsäureester wurde isoliert und in einem zweiten Reaktionsschritt in einer *Suzuki*-Kupplung eingesetzt.[76] Die BLEBS-Sequenz ermöglicht die direkte Umsetzung der borylierten Spezies. Die Sequenz fand zunächst Anwendung in der Synthese von 3-substituierten Phenothiazinen. Es konnten deutliche Verbesserungen zu einer zweistufigen Reaktion verzeichnet werden.[77] Schematisch ist die BLEBS-Sequenz in Schema 14 dargestellt.



Schema 14: Darstellung von 3-substituierten Phenothiazinen durch die BLEBS-Sequenz.

In den darauffolgenden Jahren wurde das Anwendungsgebiet durch *Muschelknautz* und *Dostert* auf die Synthese von unsymmetrisch substituierten Thiophenen erweitert.[78] Zudem können 7-Brom-substituierte Phenothiazine in guten Ausbeuten durch die BLEBS-Sequenz dargestellt werden.[79] Dabei konnten unter anderem Oligomere aus zwei bzw. drei miteinander verknüpften Phenothiazinen synthetisiert werden. Die Toleranz der BLEBS-Sequenz erstreckt sich jedoch nicht nur über die Phenothiazine. Auch die Synthese von (Hetero)arylierten *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen mit verschiedenen Substituenten kann erfolgreich durchgeführt werden.[80] Neben den elektronenreichen Phenothiazinen eignen sich auch Triphenylamine. Die BLEBS-Sequenz wurde erfolgreich zur Synthese eines TADF-Emitters eingesetzt. Die Ausbeuten waren zudem höher als durch die *Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung* (MBSK) Sequenz.[81]

3.1.6 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorption von eingestrahltem Licht des ultravioletten (220 – 380 nm) und des sichtbaren (380 – 800 nm) Bereichs durch organische Moleküle kann durch die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Die Absorption wird gegen die Energie der eingesetzten elektromagnetischen Strahlung aufgetragen. Definiert ist sie als das logarithmierte Verhältnis der Intensität des Lichtstrahls vor der Absorption (I_0) zur Intensität des durch den Absorptionsprozess abgeschwächten Lichtstrahl *I*.[82]

$$\mathrm{A}\,(\lambda) = \log\frac{I_0}{I} \qquad (5)$$

Durchgeführt wird die UV/Vis-Spektroskopie an einem Zweistrahlspektrometer. In dem Referenzgang befindet sich eine Küvette mit reinem Lösungsmittel ohne Probe. In dem zweiten Strahlengang ist eine Küvette mit der gelösten Probe eingesetzt. Durch zwei Lampen kann das komplette Spektrum abgedeckt werden. Für den UV-Bereich wird eine Deuterium-Lampe verwendet. Der sichtbare Bereich kann durch eine Halogenlampe erreicht werden.[83] Durch die Referenzmessung wird das Signalrauschen der Basislinie ermittelt. Dieses kann durch Streuung und Absorption des Lösungsmittels beeinflusst werden. Der Messbereich der Absorptionsmessung ist daher dem Lösungsmittel anzupassen. Nach der Lichtquelle wird ein Monochromator, z.B. ein dispersives Element wie ein Prisma, als Wellenlängenselektor eingesetzt. Er spaltet das polychromatische Licht in einzelne Wellenlängen auf.[83] Über einen Filter, wie z.B. Interferenzfilter, werden die Wellenlängen selektiert. Nach dem Monochromator wird der Lichtstrahl durch einen halbdurchlässigen Spiegel geteilt und parallel durch beide Strahlengänge geleitet. Der erste Strahl passiert die Referenzprobe, der zweite Strahl wird auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Dabei trifft das Licht mit der Intensität I_0 auf die Messkammer bzw. Küvette mit der Schichtdicke *d*, worin die Probe enthalten ist. Ein Teil des einfallenden Lichts wird absorbiert und damit zum ausfallenden Licht der Intensität *I* geschwächt. Nach passieren der Probe und Referenz werden beide Strahlen durch Spiegel zu einem Detektor geleitet, der das eintreffende Licht in ein Messsignal konvertiert und elektronisch an einem Computer ausgibt (Abbildung 12).

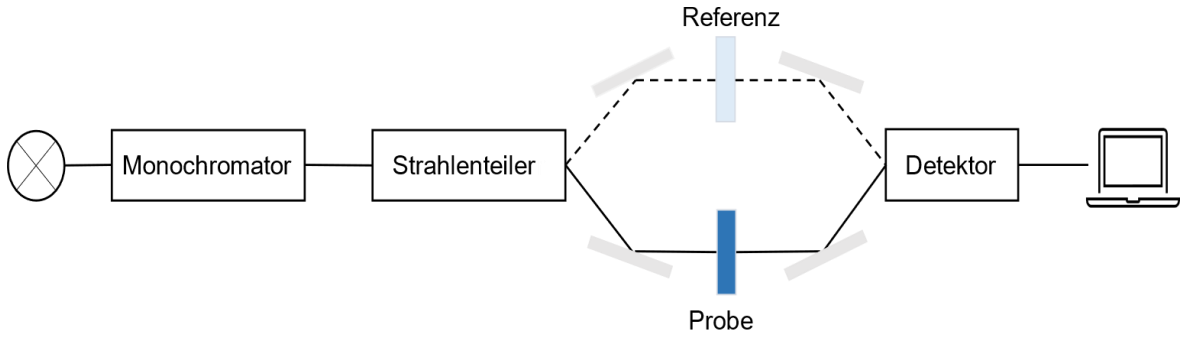


Abbildung 12: Aufbau eines Zweistrahlspektrometers für die UV/Vis-Spektroskopie.

Anhand des ausgegebenen Absorptionsspektrums kann die für Übergänge von Valenzelektronen der Probe vom Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand benötigte Energie ermittelt werden. Dabei sind nicht alle elektronischen Übergänge möglich. Nur Übergänge, die der Energie des eingestrahlten Lichts entsprechen, können beobachtet werden. Oftmals sind die Spektren organischer Moleküle komplex, da Überlagerungen der elektronischen Übergänge in einer breiten Absorptionsbande resultieren.[83] Die möglichen Übergänge der Elektronen von besetzte in nicht bindende Orbitale werden durch die Struktur des Moleküls festgelegt. Zusätzlich zu σ- und π-Elektronen besitzen viele organische Moleküle nichtbindende Elektronen. Daher können vier Arten von Übergängen beobachtet werden, die sich in der dazu benötigten Energie unterscheiden. Zu diesen zählen die $\sigma \rightarrow \sigma^*$-, $n \rightarrow \sigma^*$-, $\pi \rightarrow \pi^*$- und $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge. Typischerweise benötigen die $\sigma \rightarrow \sigma^*$-Übergänge viel Energie und liegen daher im Vakuum-UV-Bereich. Sie sind mit der herkömmlichen UV/Vis-Spektroskopie nicht zu beobachten[83].

Ob ein Übergang erfolgen kann, wird durch die Übergangswahrscheinlichkeit beschrieben. Diese wird durch das Übergangsdipolmoment ausgedrückt. Es ist eine Größe, die die Fähigkeit eines Moleküls beschreibt, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren oder auch zu emittieren. Mit der Absorption geht das Molekül vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Dabei oszilliert es über eine endliche Zeit zwischen den beiden Zuständen hin und her und befindet sich damit in einer quantenchemischen Überlagerung beider Zustände. Beide Zustände unterscheiden sich durch ihre örtliche Verteilung der Teilchendichte, was in einer örtlichen Oszillation mit definierter Frequenz resultiert. Trifft ein Photon mit dieser Frequenz auf das Molekül, kann es absorbiert werden.[84]

Der molare Extinktionskoeffizient ε beschreibt unter anderem die Stärke eines Übergangs. Er kann auch zur Zuordnung von Übergängen herangezogen werden. So sind die Extinktionskoeffizienten für $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge meist niedrig und liegen zwischen 10 – 100 M^{-1} cm^{-1}. Für die $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge sind sie um den Faktor 100 höher und betragen

dementsprechend zwischen 1000 und 10000 M^{-1} cm^{-1}. Der Extinktionskoeffizient ist wellenlängenabhängig und kann experimentell ermittelt werden. Zwischen der Absorption und der Konzentration *c* der Probe besteht ein linearer Zusammenhang, der durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben wird.

$$E\ (\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \tag{6}$$

Je höher die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes ist, desto größer ist die Extinktion und demnach die Abschwächung des einfallenden Lichtstrahls.[82] Die Extinktion entspricht jedoch nicht ausschließlich der Absorption. Neben der Absorption sind für die Extinktion Streuung und Reflektion entscheidend.[82] Durch einen bestimmten experimentellen Aufbau können Streuung und Reflektion vernachlässigt werden, so dass die Absorption der Extinktion entspricht. Folglich kann die Extinktion E durch die Absorption A ersetzt werden.

$$A\ (\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \tag{7}$$

3.1.7 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

Durch photonische oder elektronische Anregung können Moleküle vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden. Diesen können sie durch verschiedene Übergänge unter Abgabe von Energie wieder verlassen. Dabei wird zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Übergängen unterschieden. Zu den strahlenden Übergängen gehören die Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Hierbei wird Energie in Form von Photonen abgegeben. Der Übergang von einem angeregten Singulett-Zustand in den elektronischen Grundzustand wird als Fluoreszenz bezeichnet. Da dieser Übergang spinerlaubt ist, liegen die strahlenden Ratenkonstanten in der Größenordnung von 10^8 s^{-1}. Damit beträgt die Lebensdauer der Fluoreszenz für organische Moleküle einige Nanosekunden.[85] Nach der Regel von *Kasha* erfolgt dieser strahlende Übergang immer aus dem niedrigsten schwingungsrelaxierten angeregten Zustand.[86] Diese Regel gilt auch für die Phosphoreszenz, die den Übergang aus einem angeregten Triplett-Zustand in den elektronischen Grundzustand beschreibt. Da im Triplett-Zustand Elektronen mit einem parallelen Spin vorliegen, weist die Phosphoreszenz typischerweise Lebenszeiten im Millisekundenbereich auf. Aufgrund der unterschiedlichen Multiplizität des Triplett- und Grundzustandes gilt dieser Übergang auch als spinverboten.[87] Die strahlenden Ratenkonstanten für die Phosphoreszenz sind daher gering und liegen zwischen 10^3 und 10^0 s^{-1}.[85]

Liegt ein nicht-strahlender Übergang in den elektronischen Grundzustand vor, erfolgt die Abgabe von Energie thermisch oder in Form von Rotationen, Schwingungen und Relaxationsprozessen. Zu den nicht-strahlenden Übergängen gehören auch die internal conversion (IC) und das intersystem crossing (ISC). Ersteres beschreibt den isoenergetischen Übergang von einem Schwingungsgrundzustand in einen Schwingungszustand des nächsttieferliegenden elektronischen Zustandes. Dabei bleibt die Multiplizität des Zustandes erhalten. Beim intersystem crossing erfolgt ein Übergang von einem Schwingungsgrundzustand in einen isoenergetischen Schwingungszustand mit veränderter Multiplizität. Nach anschließender Relaxation in den Schwingungsgrundzustand durch vibronische Relaxation, kann der angeregte Zustand unter anderem durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz verlassen werden. Durch den strahlungslosen Verlust von Energie, besitzt die emittierte Strahlung eine geringere Energie als zuvor absorbiert wurde. Die Emissionsbande erscheint daher bei einer höheren Wellenlänge.[88] Die energetische Differenz zwischen dem Absorptions- und Emissionsmaximum wird als *Stokes*-Verschiebung bezeichnet. Sie ist vor allem von den Gleichgewichtsabständen der Kerne im Grund- und angeregten Zustand abhängig.[82] Unterscheiden sich die Abstände nur gering, liegt eine kleine

Stokes-Verschiebung vor. Die Berechnung der *Stokes*-Verschiebung erfolgt nach der Gleichung 8 aus der Lage des Absorptions- und Emissionsmaximums.

$$\Delta\tilde{\nu}_s = \frac{1}{\lambda_{max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,em}} \quad (8)$$

Nachfolgend wird der Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers erläutert (Abbildung 13). Zur Anregung wird eine Lichtquelle verwendet, oftmals ist dies eine Xenonlampe. Der Lichtquelle nachgeschaltet ist ein Monochromator, der das polychromatische Licht in einzelne Wellenlängen aufspaltet. Der Lichtstrahl mit der gewählten Anregungswellenlänge trifft anschließend auf die Probe. Die emittierte Strahlung breitet sich in alle Raumrichtungen aus. Um Streuung zu minimieren und eine Verfälschung des Emissionsspektrums durch den Anregungsstrahl zu vermeiden, wird die Emission in einem Winkel von 90° detektiert. Die emittierte Strahlung trifft auf einen weiteren Monochromator, der diese nach den verschiedenen Wellenlängen selektiert. Dem Monochromator angeschlossen ist ein Detektor. Dazu wird häufig ein Photomultiplier verwendet. Dieser verstärkt das Signal, das dann an der Auswerteeinheit ausgegeben wird.[89]

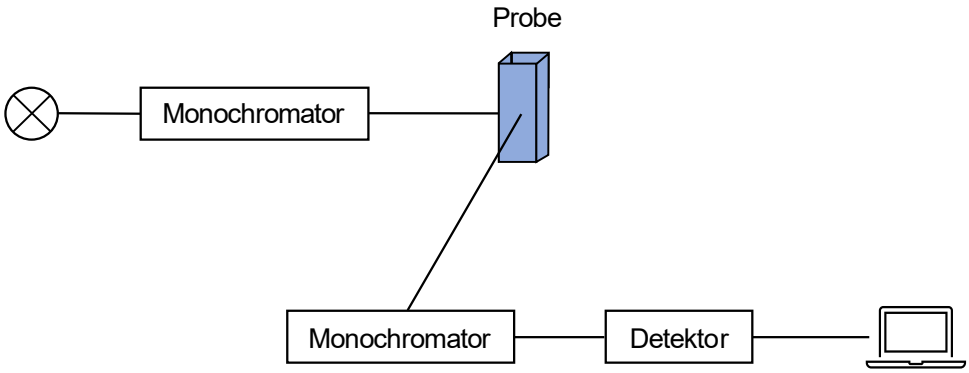
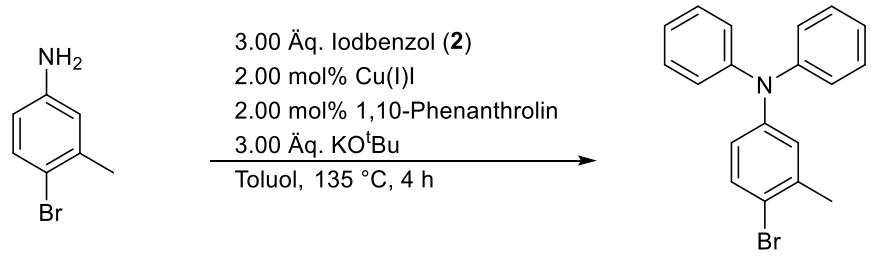


Abbildung 13: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

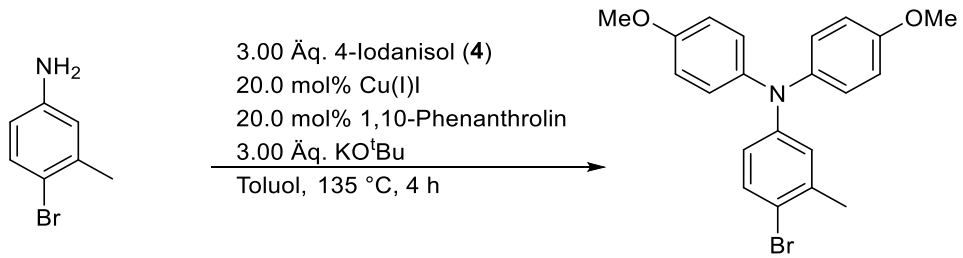
3.2 Synthese der Donoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Triphenylamine als Donoren in den Untersuchungen der Donor-Akzeptor-Konjugate eingesetzt. Dabei unterscheiden sich die Triphenylamine zum einen in ihrer Donorstärke und zum anderen bezüglich ihres sterischen Anspruchs. Für eine Erhöhung der Donorstärke wurden Methoxy-Substituenten in *para*-Position zum Stickstoff eingeführt. Durch ihren positiven mesomeren Effekt erhöhen sie die Elektronendichte. Der sterische Anspruch wurde durch Verwendung eines 3,5-Dimethylanilins vergrößert. Alle Triphenylamin-Donoren konnten über *Ullmann*-Kupplungen dargestellt werden (Schema 15 – Schema 17). Die Synthesen verlaufen mit moderaten bis guten Ausbeuten.



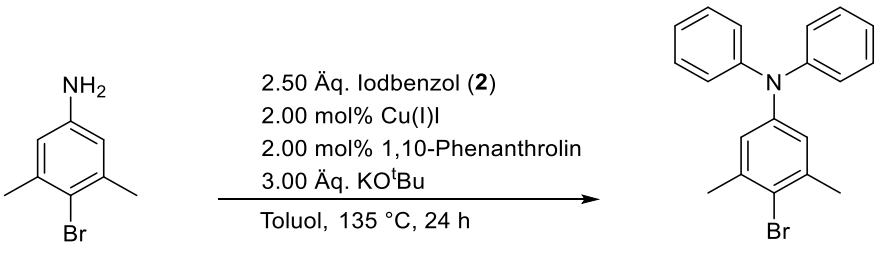
1 → **3**, 77 %

Schema 15: *Ullmann*-Kupplung zur Darstellung des Triphenylamin-Donors **3**.



1 → **5**, 47 %

Schema 16: *Ullmann*-Kupplung zur Darstellung des Triphenylamin-Donors **5**.



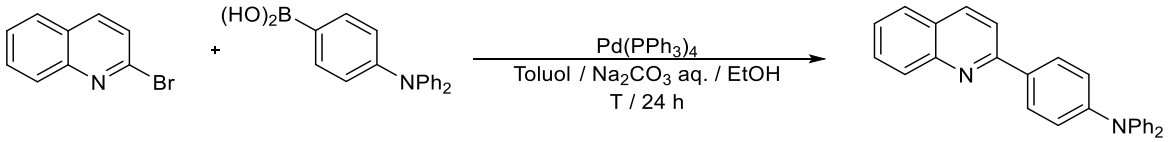
6 → **7**, 58 %

Schema 17: *Ullmann*-Kupplung zur Darstellung des Triphenylamin-Donors **7**.

3.3 Triphenylamin-Chinolin-Chromophore

3.3.1 Literaturübersicht

Chinoline besitzen eine planare Konfiguration.[90] Daher weisen sie eine sehr gute Fähigkeit zum Elektronentransport auf. Sie und ihre Derivate sind dementsprechend weitverbreitete Bausteine, um die Elektronenaffinität von Elektronentransportmaterialien zu erhöhen.[91] In Konjugation mit einem Triphenylamin-Donor können sie ausgeglichene Charge-Transfer Eigenschaften aufweisen.[90] 2012 veröffentlichte die Gruppe um *Zhu* ein sternförmiges Triphenylamin-Chinolin-Konjugat. Der Donor ist mit drei Chinolinen in *ortho*-Position verknüpft. Die Synthese konnte über eine *Friedländer*-Kondensation ermöglicht werden. Das sternförmige Konjugat weist eine blaue Fluoreszenz auf, mit zum Teil sehr hohen Quantenausbeuten von bis zu 0.98. Die thermischen und elektrochemischen Eigenschaften belegen das Potential als Lochtransport- bzw. Elektronentransportmaterial sowie als Emitter in OLEDs.[92] Auch einfachere D-A-Konjugate können wie durch *Achelle* gezeigt, über eine *Suzuki*-Kupplung dargestellt werden (Schema 18).[93]



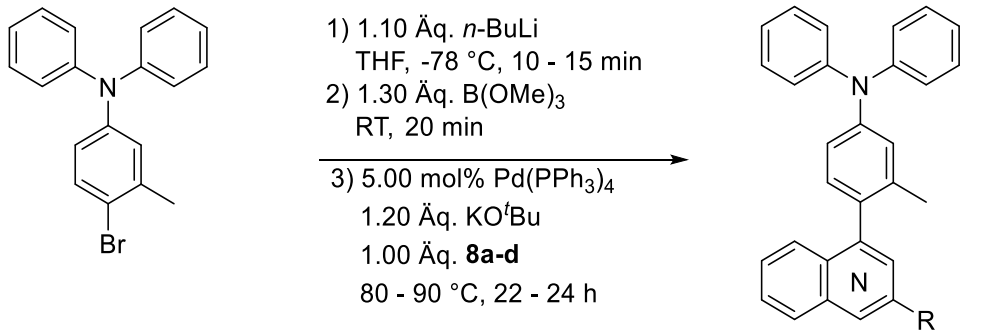
Schema 18: *Suzuki*-Kupplung zur Darstellung eines Triphenylamin-Chinolin-Konjugates.[93]

Des weiteren können D-π-A-Konjugate durch eine *Knoevenagel*-Kondensation dargestellt werden.[94] Sowohl mit Carbazolen als auch Triphenylaminen als Donoren und einer Vinyleinheit als Linker weisen diese Konjugate interessante Eigenschaften wie Mechanochromie und Acidochromie auf. Ihre Emissionen liegen im blauen bzw. grünen Bereich.[94] Neben den Vinyleinheiten dienen oftmals auch Acetyleneinheiten als Linker. Diese sorgen für eine planare Struktur des Konjugats. Solche Konjugate finden als organische Materialien in Speichermedien Anwendung.[90] Damit ist der Einsatzbereich von literaturbekannten Triphenylamin-Chinolin-Konjugaten jedoch noch nicht ausgeschöpft. Mit einer zusätzlichen Ankergruppe werden sie auch in Farbstoff-basierten Solarzellen eingesetzt.[95]

3.3.2 Synthese

Die Brom-Lithium Austausch Borylierungs-*Suzuki* (BLEBS)-Sequenz wurde als synthetische Methode zunächst eingesetzt, um Triphenylamin-Chinolin-Chromophore darzustellen. Diese sind aufgrund ihrer literaturbekannten Eigenschaften von besonderem Interesse in der Forschung von optischer Elektronik.

Unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator und Kalium-*tert*-butanolat als Base wurde die Sequenz durchgeführt. Dabei wurde 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin **3** als Donor eingesetzt. Die Synthese erfolgte in moderaten bis guten Ausbeuten von 52 – 81 % (Schema 19). Die Reaktionszeit war unabhängig von dem eingesetzten Chinolinhalogenid bzw. Isochinolinhalogenid. Alle Verbindungen wurden als Feststoffe erhalten.

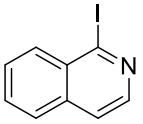
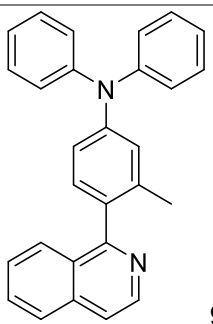
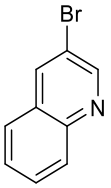
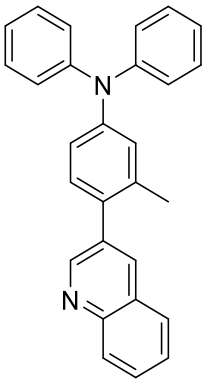
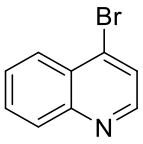
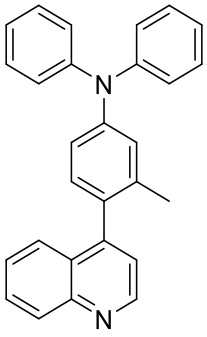
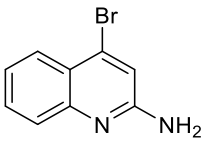
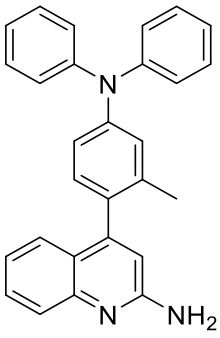


3 **9a-d**
4 Beispiele (52 - 81 %)

Schema 19: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-Chinolin-Chromophore **9**.

Eine Übersicht der verwendeten Chinolin- und Isochinolinhalogenide ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1: Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-Chinolin-Chromophore **9**.

Eintrag	Chinolin	Triphenylamin-Chinolin-Chromophor	Ausbeute
1	 **8a**	 **9a**	67 %
2	 **8b**	 **9b**	65 %
3	 **8c**	 **9c**	81 %
4	 **8d**	 **9d**	52 %

3.3.3 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung wurden ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, sowie zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen. Das Molekül wurde zudem massenspektroskopisch und elementar analytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung repräsentativ an Verbindung **9b** vorgenommen (Abbildung 14).

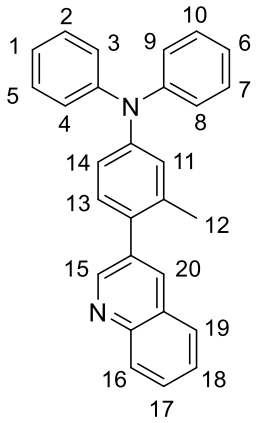


Abbildung 14: Lokantensatz der Protonen der Verbindung **9b**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf. Diese konnten mithilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich liegt bei δ 2.27 ein Singulett mit einem Integral von drei vor (Abbildung 15). Dieses Signal kann den Protonen der Methylgruppe 12 zugeordnet werden. Etwas weiter tieffeldverschoben bei δ6.99 liegt ein Dublett eines Dublett mit einem Integral von eins vor. Dieses kann aufgrund der Kopplungskonstanten ^{3}J = 8.2 Hz und ^{4}J = 2.4 Hz dem Proton an Position 14 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten beschreiben die Kopplungen zu den Protonen an den Positionen 13 und 11. Bei δ 7.04 – 7.17 ist ein Multiplett mit einem Integral von sieben zu erkennen. Dieses kann zum einen den äquivalenten Protonen an den Positionen 3, 4, 8 und 9 zugeordnet werden. Zum anderen kann durch die zweidimensionale NMR-Spektroskopie die räumliche Nähe zum Proton 11 nachgewiesen werden, dessen Signal sich ebenfalls bei δ7.04 – 7.17 befindet. Außerdem sind die Signale der Protonen an den Positionen 1 und 6 durch das Multiplett beschrieben. Das Multiplett bei δ 7.26 – 7.39 mit einem Integral von fünf kann den Protonen an den Positionen 2, 5, 7, 10 und 13 zugeordnet werden. Durch die zweidimensionale NMR-Spektroskopie kann die räumliche Nähe der Protonen an den Positionen 13 und 14 nachgewiesen werden. Noch weiter tieffeldverschoben bei δ 7.63 liegt ein Dublett eines Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins vor. Dieses kann dem Proton an der Position 18 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten betragen ^{3}J = 8.4, 6.8 Hz und ^{4}J = 1.2 Hz. Diese beschreiben die Kopplungen zu den Protonen an den Positionen 16, 17 und 19. Das Dublett eines Dublett eines Dublett bei δ 7.77 mit einem Integral von eins

kann dem Proton an der Position 17 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten ^3J = 8.4, 6.8 Hz und ^4J = 1.4 Hz beschreiben die Kopplungen zu den Protonen an den Positionen 16, 18 und 19. Das Dublett eines Dublett bei δ 8.00 mit den Kopplungskonstanten ^3J = 8.2 Hz und ^4J = 1.4 Hz und einem Integral von eins kann dem Proton an der Position 19 zugeordnet werden. Bei δ 8.09 liegt ein weiteres Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins vor. Dieses kann dem Proton an der Position 16 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten betragen ^3J = 8.5 Hz und ^4J = 0.9 Hz. Das Proton an Position 20 erzeugt ein Dublett eines Dubletts bei δ 8.27 mit einem Integral von eins und den Kopplungskonstanten ^4J = 2.3, 0.8 Hz. Am stärksten tieffeldverschoben ist aufgrund der direkten Nähe zum Stickstoffkern das Proton an Position 15. Das Signal liegt als Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins und einer Kopplungskonstante von ^4J = 2.3 Hz vor. Damit wird die Kopplung zum Proton der Position 20 beschrieben.

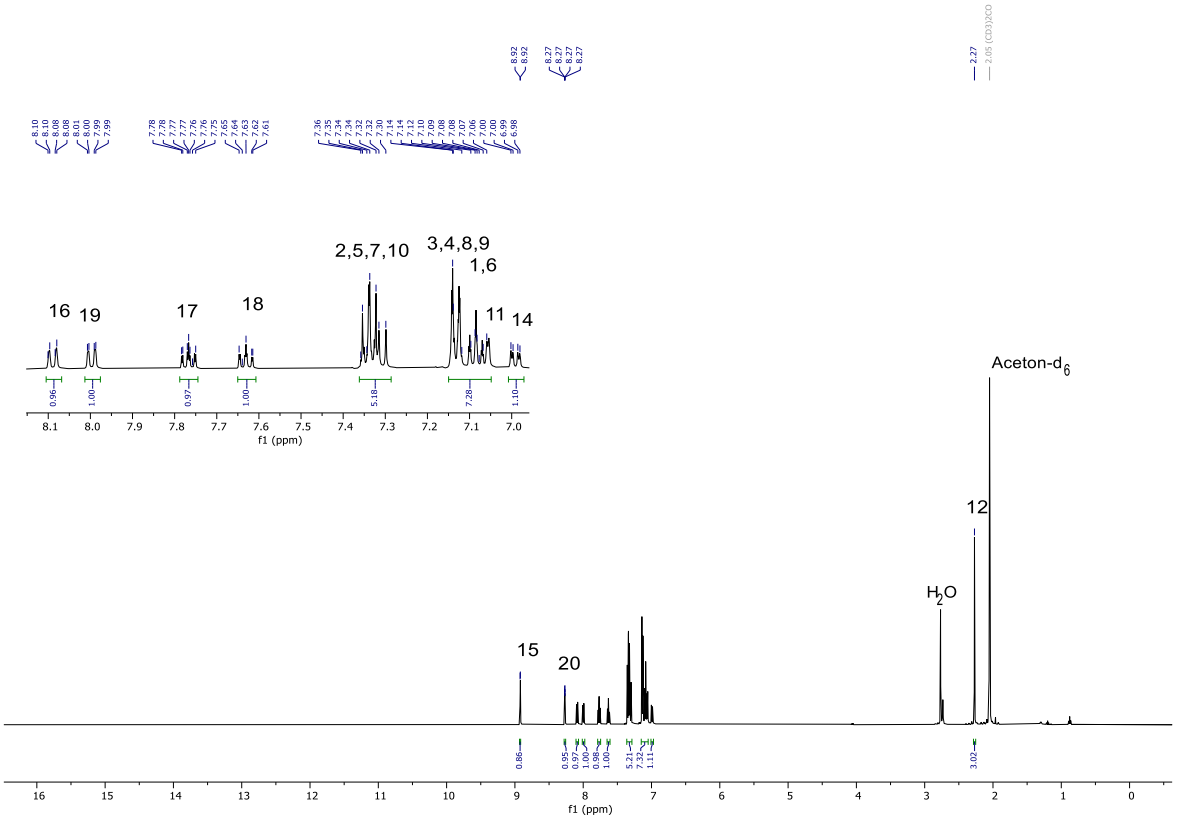


Abbildung 15: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **9b** aufgenommen in Aceton-d_6 auf einem 500 MHz Spektrometer bei 293 K.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum wird anhand des folgenden Lokantensatzes vorgenommen (Abbildung 16).

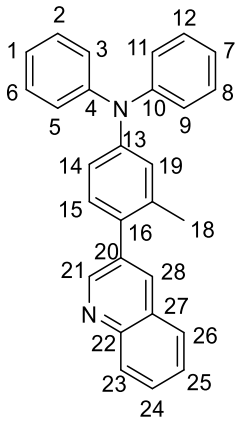


Abbildung 16: Lokantensatz der Kohlenstoffkerne der Verbindung **9b**.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist die erwarteten Signale auf (Abbildung 17). Die entsprechende Zuordnung erfolgte anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und dem 135-DEPT-Experiment. Das Signal bei δ 20.8 kann dem Kohlenstoffkern an der Position 18 zugeordnet werden. Im 135-DEPT-Spektrum kann im aliphatischen Bereich an dieser Stelle ein positives Signal verzeichnet werden. Das Signal bei δ 122.2 zeigt ebenfalls ein positives Signal im 135-DEPT-Spektrum und ist dem Kohlenstoffkern an der Position 19 zuzuordnen. Etwas weiter tieffeldverschoben bei δ 124.1 ist ein Signal zu erkennen, das den Kohlenstoffkernen an den Positionen 1 und 7 zugeordnet werden kann. Das Signal bei δ 125.3 kann den äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 3, 5, 9 und 11 zugeordnet werden. Bei δ 126.2 liegt ein positiver Peak im 135-DEPT-Spektrum vor. Dieses Signal kann dem Kohlenstoffkern der Position 14 zugewiesen werden. Das Signal bei δ 127.7 kann über die zweidimensionale NMR-Spektroskopie dem Kohlenstoffkern an der Position 26 zugeordnet werden. Weiter tieffeldverschoben bei δ 128.8 liegt ein quartärer Kohlenstoffkern vor, der der Position 27 zugeordnet wird. Bei δ 129.0 kann im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal beobachtet werden. Diese kann dem Kohlenstoffkern der Position 25 zugeordnet werden. Das Signal bei δ 130.0 kann dem Kohlenstoffkern an der Position 24 zugeordnet werden. Ebenfalls ein positives Signal im 135-DEPT-Spektrum kann bei δ 130.1 beobachtet werden. Dieses kann dem Kohlenstoffkern der Position 23 zugeordnet werden. Ein sehr intensives Signal bei δ 130.3 kann den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen der Positionen 2, 6, 8 und 12 zugewiesen werden. Dem Signal bei δ 132.1 wird der Kohlenstoffkern der Position 14 zugeordnet. Es folgt ein quartärer Kohlenstoffkern bei δ 133.5 der dem Kern der Position 20 zugeordnet wird. Etwas weiter tieffeldverschoben bei δ 135.4 wird das Signal dem Kohlenstoffkern der Position 16 zugeordnet. Über die zweidimensionale NMR-Spektroskopie

kann das Signal dem Kohlenstoffkern der Position 28 zugeordnet werden. Das Signal bei δ 137.7 wird dem quartären Kohlenstoffkern an der Position 17 zugeordnet. Es folgen die Signale der weiteren quartären Kohlenstoffkerne 13, 4, 10 und 22, die den Signalen bei δ 147.9, 148.6 und 148.7 zugeordnet werden können. Aufgrund der Nähe zu den Stickstoffkernen sind die Kohlenstoffkerne entschirmt. Am stärksten tieffeldverschoben bei δ 152.3 findet sich das Signal für den Kohlenstoffkern an Position 21.

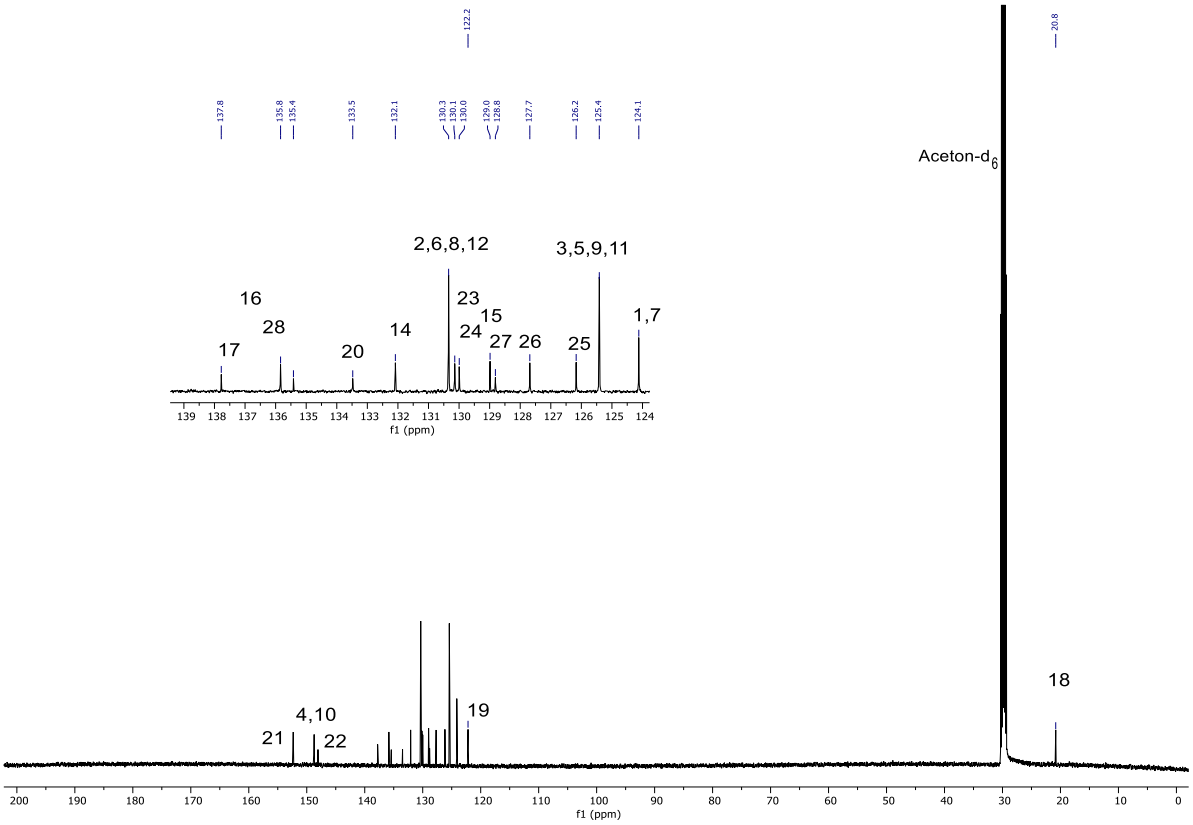


Abbildung 17: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **9b** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 125 MHz und 293 K.

3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften

3.3.4.1 Festkörperemission

Die Verbindungen **9** sind bei Bestrahlung mit UV-Licht augenscheinlich emissiv. Daher wurden die Emissionsspektren dieser Verbindungen im Festkörper aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 18 dargestellt.

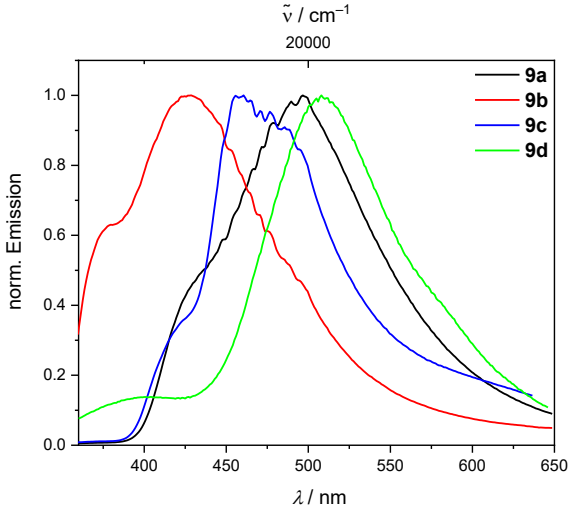


Abbildung 18: Emissionsspektren der Verbindungen im Festkörper **9a-d** (*T* = 293 K).

Bei Betrachtung der Spektren fällt auf, dass alle Verbindungen neben einem eindeutigen Maximum eine Schulter bei höherer Energie aufweisen. Abhängig von dem Substitutions- und Konstitutionsmuster ist die Schulter unterschiedlich stark ausgeprägt. Der Schulter kann womöglich die Emission eines anderen Konformers zugeordnet werden. Die Lage des Emissionsmaximums ist ebenso abhängig von dem Substitutionsmuster. Das Emissionsmaximum der Verbindung **9b** liegt bei 429 nm und ist damit gegenüber den anderen Maxima hypsochrom verschoben. Etwas weiter bathochrom verschoben zu 461 nm besitzt Verbindung **9c** ein eindeutiges Emissionsmaximum. Die *para*-Substitution führt dementsprechend gegenüber der *meta*-Substitution zu einer bathochromen Verschiebung. Daraus ergibt sich, dass der Akzeptor bei Verbindung **9c** stärker ist. Einen noch weitaus stärkeren Akzeptor besitzt Verbindung **9a**. Das Emissionsmaximum liegt bei 497 nm. Es ist der Trend zu erkennen, dass eine *ortho* bzw. *para*- Substitution zum Stickstoff die effektivste Rotverschiebung erzielt. Einzig bei Verbindung **9d** können zwei nahezu voneinander getrennte Emissionsmaxima beobachtet werden. Dies ist auf die Einführung einer Aminogruppe zurückzuführen. Das kürzerwellige Emissionsmaximum liegt bei 400 nm und das längerwellige Emissionsmaxmimum bei 508 nm. Zu erwarten gewesen wäre eine hypsochrome Verschiebung des längerwelligen Emissionsmaximums da die Akzeptorstärke durch den +M-Effekt der Aminogruppe herabgesetzt wird. Womöglich überwiegt hier der negative induktive Effekt des Substituenten, welcher dementsprechend zu einer bathochromen Verschiebung der

Emission führt. Die Quantenausbeuten der Verbindungen wurden ebenfalls ermittelt. Sie sind eher gering und liegen zwischen 0.01 (**9d**) und 0.08 (**9a**). Daraus ist zu schlussfolgern, dass eine niedrige strahlende Ratenkonstante vorliegt und die Depopulation des angeregten Zustandes bevorzugt über nicht-strahlende Wege erfolgt. Außerdem ist zu erkennen, dass alle Verbindungen aufgrund der Schulter breite Emissionsbanden aufweisen. Die full width at half maximum (FWHM) Werte dieser Verbindungen liegen zwischen 3691 und 6914 cm^{-1}. Die schmalsten Emissionsbanden liegen für die Verbindungen **9c** (3726 cm^{-1}) und **9d** (3691 cm^{-1}) vor. Eine besonders breite Bande weist Verbindung **9b** (6914 cm^{-1}) auf. Für keine der Verbindungen kann aufgrund dieser Ergebnisse ein klarer Farbeindruck belegt werden. Die Farbeindrücke lassen sich außerdem mit den CIE-Koordinaten genau beschreiben (Abbildung 19). Die Verbindungen zeigen blaue bis grüne Farbeindrücke. Besonders interessant ist Verbindung **9a** mit einer himmelblauen Emission. Die genauen photophysikalischen Daten sind in Tabelle 2 noch einmal zusammengefasst.

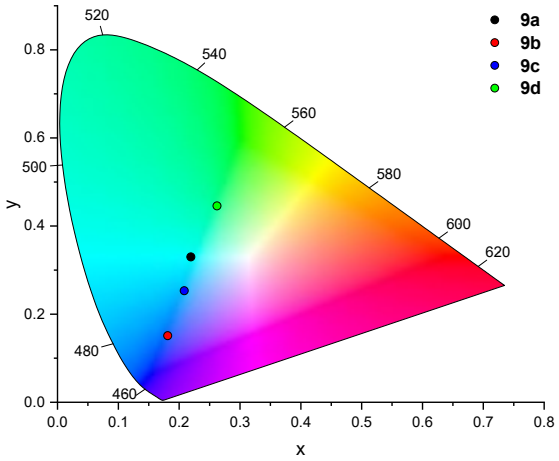


Abbildung 19: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **9** im Festkörper.

Tabelle 2: Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **9** im Festkörper.

Verbindung	**$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_{PL})**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
9a	423sh 497 (0.08)	4742 (0.59)	0.219, 0.330
9b	379sh 429 (0.04)	6914 (0.86)	0.181, 0.151
9c	436sh 461 (0.06)	3726 (0.46)	0.208, 0.253
9d	400sh 508 (0.01)	3691 (0.46)	0.262, 0.446

3.3.4.2 Emission in Lösung

Neben der Festkörperemission weisen alle Verbindungen auch eine Emission in Lösung auf. Diese wurde in Toluol und Dichlormethan genauer untersucht. Dazu wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 20 dargestellt.

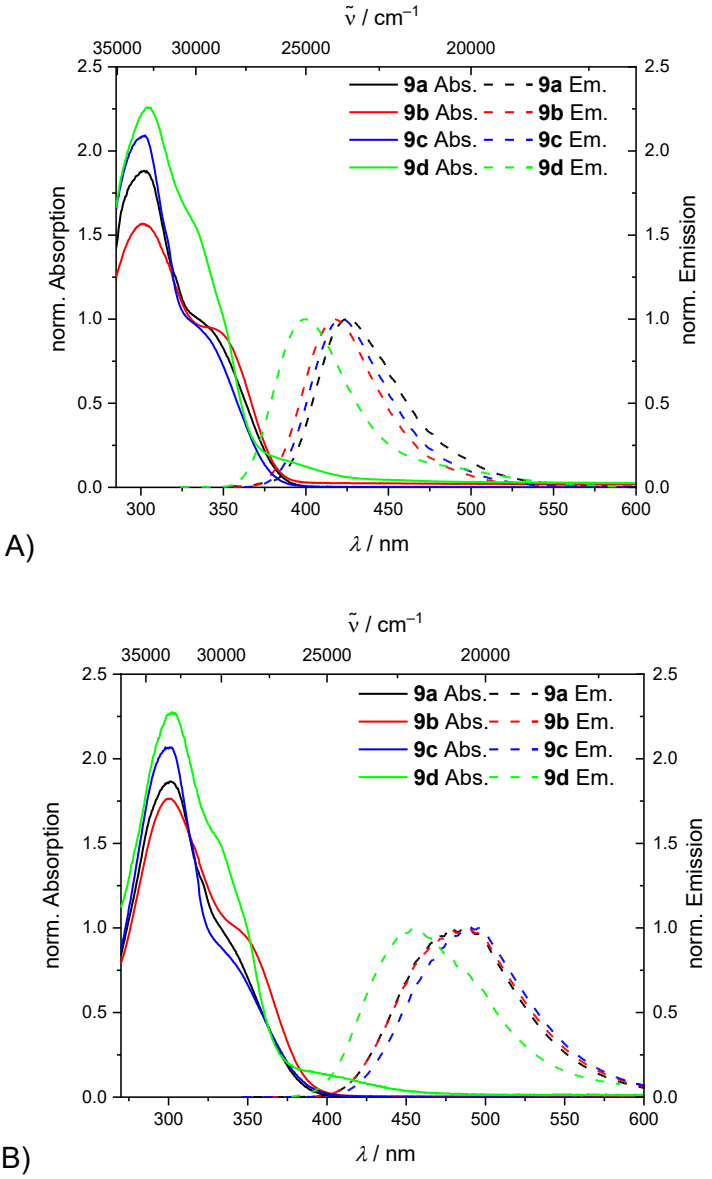


Abbildung 20: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **9**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**9**) =10^{-5} – 10^{-6} M, T = 298 K.

Die Absorptionsspektren in Toluol weisen bezüglich der Lage der Maxima zunächst keine großen Unterschiede auf. Jede Verbindung besitzt ein kurzwelliges Absorptionsmaximum, das von einer langwelligen Schulter begleitet wird. Die Maxima liegen zwischen 301 (**9b**) und 304 nm (**9d**) mit Extinktionskoeffizienten ε von 22300 (**9b**) bis 41000 M^{-1} cm^{-1} (**9d**) (Tabelle 3).

Die Lage der Schulter ist ebenso nahezu unabhängig von dem Substitutionsmuster des Triphenylamin-Chinolin-Chromophors. Zwischen 329 (**9a**) und 335 nm (**9d**) können die Schultern mit Extinktionskoeffizienten ε von 12600 (**9a**) bis 28300 M^{-1} cm^{-1} (**9d**) identifiziert werden.

Die Emissionsspektren weisen eine Abhängigkeit vom Substitutionsmuster auf. Das Emissionsmaximum der Verbindung **9d** liegt bei 399 nm und ist damit hypsochrom gegenüber den Maxima der anderen Verbindungen verschoben. Dies entspricht den Erwartungen, da die Aminofunktionalität einen positiven mesomeren Effekt besitzt und damit die Stärke des Akzeptors herabsetzt. Die Emissionsmaxima der weiteren Verbindungen liegen bei 418 nm (**9b**), 423 nm (**9c**) und 425 nm (**9a**). Damit ist genau wie im Festkörper zu erkennen, dass die Akzeptorstärke vom Substitutionsmuster bestimmt wird. In *para*- bzw. *ortho*-Position zum Stickstoff ist diese am ausgeprägtesten, weshalb die Emissionen der Verbindungen **9a** und **9c** bathochrom verschoben sind. Die *Stokes*-Verschiebungen in Toluol betragen 5000 (**9d**) bis 6800 cm^{-1} (**9c**). Ebenfalls ermittelt wurden die Quantenausbeuten dieser Verbindungen. Sie liegen mit 0.14 (**9a**) bis 0.61 (**9c**) in einem moderaten bis guten Bereich.

Die Emission in Toluol zeichnet sich zudem durch schmale Emissionsbanden aus. Die FWHM-Werte liegen zwischen 2931 (**9b**) und 3191 cm^{-1} (**9c**). Damit kann mit diesen Verbindungen ein klarer Farbeindruck erzielt werden, insbesondere mit Verbindung **9b**.

Der Farbeindruck in Toluol wird genauer durch die CIE-Koordinaten beschrieben (Abbildung 21A). Die Emissionen liegen alle im blauen Bereich. Darüber hinaus liegen alle Verbindungen nah am empfohlenen Standardblaupunkt (0.15, 0.06) der European Broadcast Union (EBU).[96] Besonders Verbindung **9a** sticht mit CIE-Koordinaten von 0.155, 0.059 heraus und kommt der Empfehlung besonders nahe. Außerdem erfüllen die Verbindungen die Anforderungen an einen CIE y-Wert unter 0.1. Dies ist hinsichtlich des Stromverbrauchs eines möglichen Devices wichtig, denn je kleiner der y-Wert desto geringer der Stromverbrauch.[97]

Die Absorptionsspektren in Dichlormethan unterscheiden sich kaum von denen in Toluol. Es liegt für jede Verbindung ein Maximum zwischen 300 (**9a,c**) und 303 nm (**9d**) vor. Die Extinktionskoeffizienten betragen zwischen 24500 (**9d**) und 62700 M^{-1} cm^{-1} (**9b**). Die Lage der Schulter variiert in Dichlormethan etwas stärker als in Toluol. Die Schultern lassen sich zwischen 326 (**9c**) und 343 nm (**9b**) identifizieren. Die Extinktionskoeffizienten für diese sind geringer als für das Maximum und liegen bei 12700 (**9c**) bis 35600 M^{-1} cm^{-1} (**9b**).

Auch in Dichlormethan beeinflusst das Substitutionsmuster die Emissionseigenschaften. Entsprechend der Erwartungen ist die Emission der Verbindung **9d** hypsochrom gegenüber den anderen Verbindungen verschoben. Das Maximum liegt bei 455 nm. Es ist ebenfalls zu

erkennen, dass Verbindung **9b** und **9c** bei der gleichen Wellenlänge (489 nm) emittieren. Damit ist kein signifikanter Unterschied mehr zwischen der *para-/ortho*-Substitution und der *meta*-Substitution zu erkennen. Die *Stokes*-Verschiebungen in Dichlormethan betragen 7900 bis 10200 cm^{-1}. Damit liegt eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima im Vergleich zu Toluol vor. Diese positive Solvatochromie ist zudem ein Indikator für einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes dieser Verbindungen. Die Quantenausbeuten bleiben konstant bei 0.48 (**9d**) oder erhöhen sich signifikant auf 0.56 (**9a**), 0.81 (**9b**) und 0.97 (**9c**). Besonders hervorzuheben ist die Quantenausbeute von Verbindung **9c**, welche nahe Eins ist. Die Emission dieser Verbindung in Dichlormethan ist damit sehr effizient.

Ein weiteres Indiz für einen CT-Charakter ist die Bandenbreite. Die FWHM-Werte der Verbindungen erhöhen sich leicht auf 3580 bis 4029 cm^{-1}. Dies bestätigt den CT-Charakter, der sich durch breite Banden auszeichnet.

Die bathochrome Verschiebung der Emission wird zudem noch einmal in dem CIE-Diagramm verdeutlicht (Abbildung 21B). Wie zu erkennen ist, haben sich sowohl die x- als auch die y-Werte der CIE-Koordinaten erhöht. Die Farbeindrücke der Emission sind nun nicht mehr dunkelblau, sondern zu helleren Blautönen verschoben. In Dichlormethan liegt die Emission keiner Verbindung mehr nahe dem Standardblaupunkt.

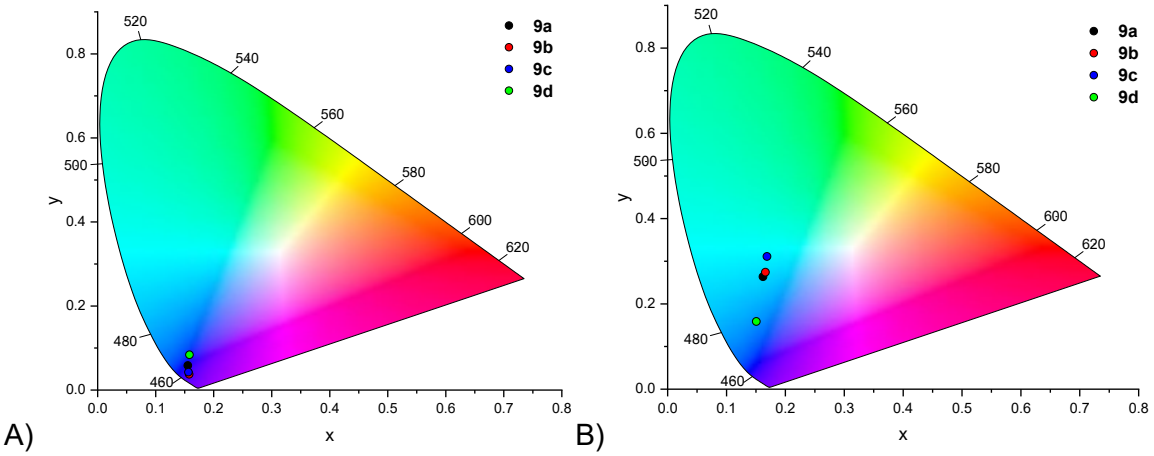


Abbildung 21: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **9** A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 3: Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **9** in Lösung.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ **/ nm** (ε **/** M^{-1} **cm^{-1}**)	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	***Stokes*-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ **/ cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
9a	335sh (12600) 303 (24000)	425 (0.14)	6300	3060 (0.38)	0.155, 0.059
9b	335sh (13800) 301 (22300)	418 (0.57)	5900	2931 (0.36)	0.158, 0.038
9c	329sh (14000) 302 (29200)	423 (0.61)	6800	3022 (0.38)	0.156, 0.043
9d	333sh (28300) 304 (41000)	399 (0.48)	5000	3191 (0.40)	0.158, 0.084
In Dichlormethan					
9a	333sh (15400) 300 (28700)	478 (0.56)	9100	3700 (0.46)	0.162, 0.264
9b	343sh (35600) 301 (62700)	489 (0.81)	8700	3794 (0.47)	0.166, 0.274
9c	326sh (12700) 300 (27000)	489 (0.97)	10200	3580 (0.44)	0.169, 0.311
9d	335sh (15900) 303 (24500)	455 (0.48)	7900	4028 (0.49)	0.151, 0.159

Eine weitere Untersuchung der Verbindungen **9** erfolgte hinsichtlich der Lumineszenzlebensdauern. Diese wurden in Toluol und Dichlormethan untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Alle Verbindungen weisen monoexponentielle Abklingkurven auf (Abbildung 22). Zudem liegen die Lebensdauern der Verbindungen in dem zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Die kürzeste Lebensdauer weist Verbindung **9a** mit 0.45 ns auf. Für die weiteren Verbindungen liegen die Lebensdauern zwischen 1.56 (**9d**) und 2.02 ns (**9c**). Unter Verwendung der bereits zuvor ermittelten Quantenausbeuten wurde die strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstante berechnet. Die strahlenden Ratenkonstanten der Verbindungen sind generell sehr hoch, was zunächst auf keinen reinen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes hindeutet.[98] Die strahlende (k_r) und nicht-strahlende (k_{nr}) Ratenkonstante sind für Verbindung **9a** kompetitiv in derselben Ordnung. Allerdings erfolgt die Depopulation des angeregten Zustandes dennoch über nicht-strahlende Wege. Den größten Unterschied der Ratenkonstanten weist Verbindung **9b** auf. Aufgrund der hohen strahlenden Ratenkonstante k_r, die sich um eine Größenordnung von der nicht-strahlenden Ratenkonstante k_{nr} unterscheidet, resultiert für Verbindung **9b** eine höhere

Quantenausbeute. Für Verbindung **9c** und **9d** sind die Ratenkonstanten wiederum kompetitiv in derselben Ordnung. Lediglich für Verbindung **9c** ist k_r jedoch höher, weshalb für diese Verbindung eine höhere Quantenausbeute bestimmt werden kann. Die Einführung der Aminofunktionalität in Verbindung **9d** resultiert in einer nahezu unveränderten strahlenden Ratenkonstante verglichen mit Verbindung **9c**. Jedoch erhöht sich die nicht-strahlende Ratenkonstante deutlich, sodass die nicht-strahlende Depopulation des angeregten Zustandes bevorzugt ist.

Bei der Betrachtung der Abklingkurven in Dichlormethan, können wiederum monoexponentielle Abnahmen festgestellt werden. Einhergehend mit der bathochromen Verschiebung der Emission werden verlängerte Lumineszenzlebensdauern erwartet.[99] Dies konnte durch die experimentellen Daten für die Verbindungen **9** bestätigt werden. Die Lebensdauern betragen in Dichlormethan zwischen 4.06 (**9a**) und 6.99 ns (**9b**). Auch hier weist Verbindung **9a** wiederum die kürzeste und Verbindung **9b** die längste Lebensdauer auf. Die strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstante wurde analog zu Toluol ermittelt. Für jede Verbindung verringert sich k_r deutlich, für Verbindung **9c** halbiert sich $k_{r,}$ für Verbindung **9d** beträgt k_r in Dichlormethan nur noch ein Drittel der Ratenkonstante in Toluol. Dennoch sind die Emissionen in Dichlormethan effizienter, da die Differenzen zwischen k_r und k_{nr} größer sind und im Falle der Verbindungen **9a-c** die strahlende Depopulation des angeregten Zustandes bevorzugt ist.

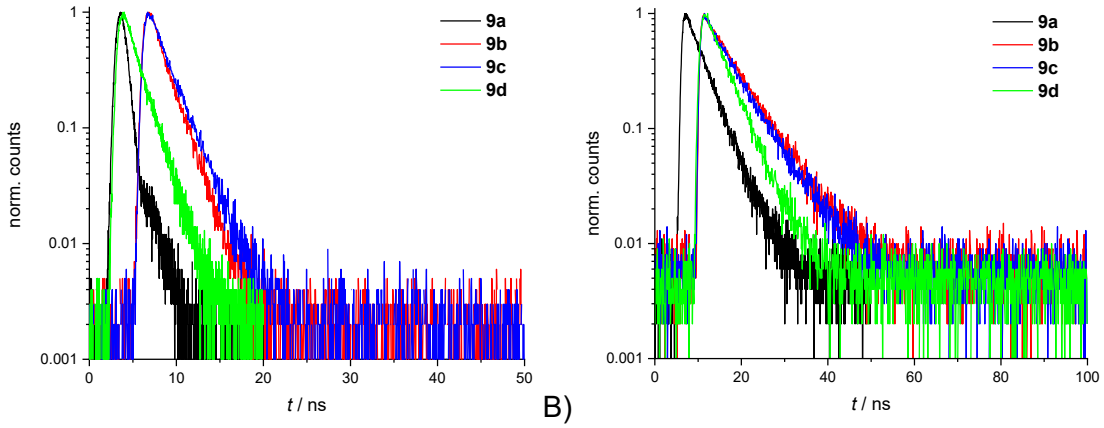


Abbildung 22: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **9**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $c = 10^{-6}$ M, $T = 293$ K.

Tabelle 4: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **9** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
9a	0.14	0.45	$1.00 \cdot 10^9$	$1.22 \cdot 10^9$
9b	0.57	1.68	$3.39 \cdot 10^9$	$2.56 \cdot 10^8$
9c	0.61	2.02	$3.02 \cdot 10^8$	$1.93 \cdot 10^8$
9d	0.48	1.56	$3.08 \cdot 10^8$	$3.33 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
9a	0.56	4.06	$1.38\ 10^8$	$1.08\ 10^8$
9b	0.81	6.99	$1.16\ 10^8$	$2.72\ 10^7$
9c	0.97	6.48	$1.50\ 10^8$	$4.63\ 10^6$
9d	0.48	4.54	$1.06\ 10^8$	$1.15\ 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.3.4.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Um die Verbindungen auf mögliche TADF-Eigenschaften hin zu untersuchen, wurden Tieftemperaturmessungen in flüssigem Stickstoff bei 77 K durchgeführt. Durch Anlegen einer Tangente an den Anstieg des Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzspektrums bei 77 K wurden die onset-Werte ermittelt. Die energetische Differenz der onset-Werte entspricht als Abschätzung dem ΔE_{ST}-Wert.[25] Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren sind in Abbildung 23 dargestellt. Wie zu erkennen ist, verschiebt sich die Fluoreszenz mit abnehmender Temperatur hypsochrom. Dies ist durch eine Minimierung von strahlungslosen Übergängen zu erklären. Translationen, Rotationen und Vibrationen werden aufgrund der niedrigen Temperatur eingeschränkt.[25,82] Daher erfolgt die Emission bei höherer Energie. Es ist zudem anzunehmen, dass die Phosphoreszenz sich temperaturabhängig verschiebt. Ob dies in einem ähnlichen Ausmaß wie bei der Fluoreszenz geschieht, kann nicht beurteilt werden. Eine verlässliche Abschätzung der ΔE_{ST}-Werte ist daher nicht möglich.

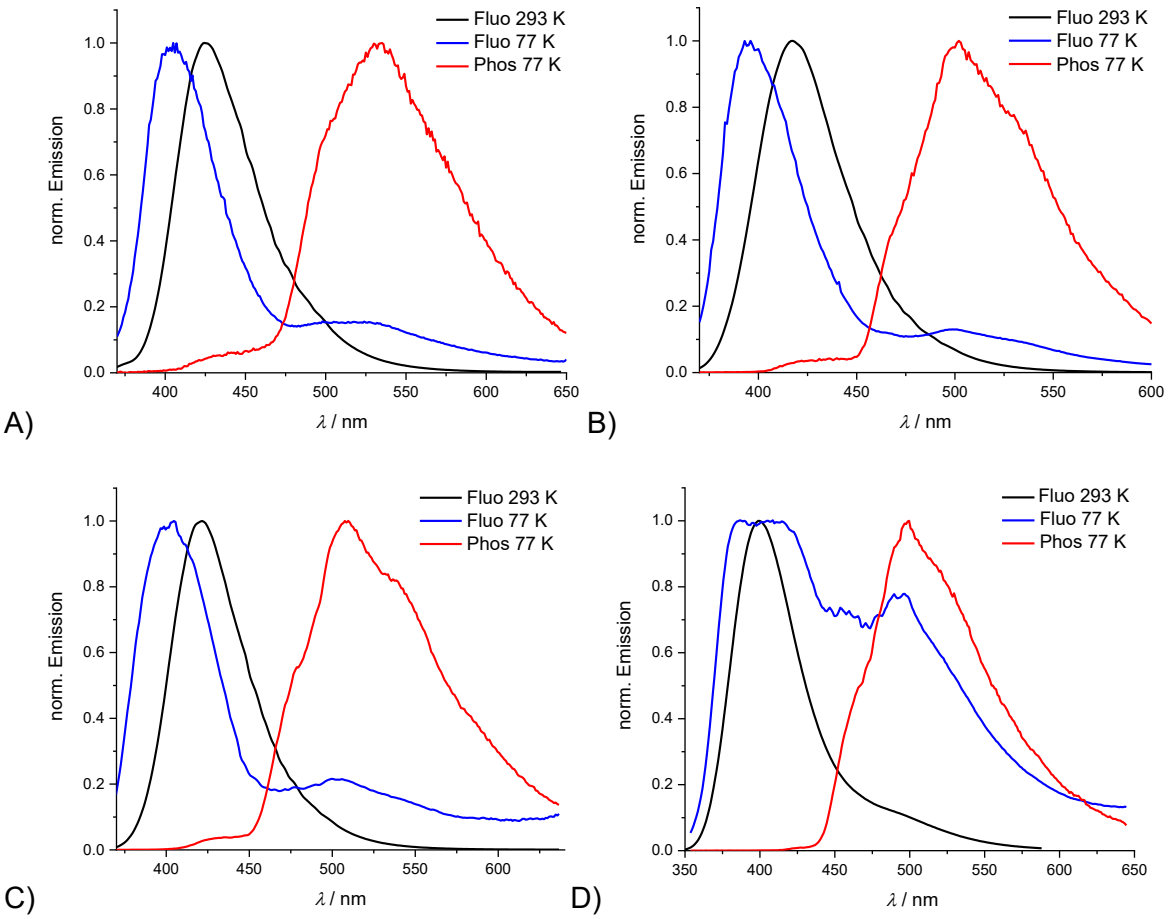


Abbildung 23: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **9** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Für die Verbindungen **9** wurden mittels der oben beschriebenen Methode folgende Werte abgeschätzt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **9** in Toluol.

Verbindung	ΔE_{ST} / eV
9a	0.75
9b	0.62
9c	0.63
9d	0.65

Es wird klar ersichtlich, dass für die *meta*- und *para*-substituierten Verbindungen die kleinsten ΔE_{ST}-Werte erzielt werden können. Die Einführung der Aminofunktionalität in Verbindung **9d** hat auch auf den ΔE_{ST}-Wert einen negativen Einfluss, da sich dieser leicht erhöht im Vergleich zu Verbindung **9c**. Auf Basis der abgeschätzten ΔE_{ST}-Werte kann für keine der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen ein effizientes rISC erwartet werden. Eine weitere Modifikation der Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in 3- bzw. 5-Position des Chinolins sollte zu einer höheren konformationellen Verdrillung führen. Dadurch sollte auch der HOMO-LUMO-Überlapp reduziert werden, was in einem geringen ΔE_{ST}-Wert resultieren sollte.

3.3.5 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode durchgeführt. Zunächst wurde die Geometrie mittels des Funktionales BMK[100] und dem Pople Basissatz 6-31+G*[101] optimiert. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT[102–106] Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums[107–109] (PCM) mit Toluol als Lösungsmittel berechnet. Dazu wurde die Kombination des BMK Funktionales[100] und des Pople 6-31+G* Basissatzes[101] angewendet. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen.

Die längstwelligen Absorptionsbanden der Triphenylamin-Chinolin Chromophore lassen sich gut reproduzieren. Diese Banden werden vorwiegend durch die HOMO-LUMO-Übergänge beschrieben (Tabelle 6). Demzufolge besitzen die angeregten Zustände einen CT-Charakter. Die photophysikalischen Messungen bestätigen diesen ebenfalls. Für die Chromophore **9a** – **9c** sind die Beiträge des HOMO-LUMO-Übergangs etwas höher als für die Verbindung **9d**. Durch die Aminofunktionalität nimmt der Anteil des HOMO-LUMO+2-Überganges im direkten Vergleich zu Verbindung **9c** zu. Dieser weist einen LE-Charakter auf. Die kürzerwelligen Absorptionsmaxima lassen sich ebenfalls gut reproduzieren und werden überwiegend durch HOMO-LUMO+X-Übergänge beschrieben.

Tabelle 6: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **9** in Toluol (BMK, 6-31+G*).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	Oszillatorstärke *f*	Dominierende Beiträge
9a	335	332	0.3465	HOMO → LUMO (86 %)
				HOMO → LUMO+3 (6 %)
	303	303	0.0343	HOMO → LUMO+2 (65 %)
				HOMO → LUMO+1 (29 %)
9b	335	333	0.5386	HOMO → LUMO (79 %)
				HOMO → LUMO+1 (10 %)
	301	302	0.0782	HOMO → LUMO+1 (17 %)
				HOMO → LUMO+2 (76 %)
9c	329	330	0.3589	HOMO → LUMO (84 %)
				HOMO → LUMO+2 (10 %)
	302	302	0.0480	HOMO → LUMO+1 (80 %)
9d	333	314	0.4385	HOMO → LUMO (69 %)
				HOMO → LUMO+2 (22 %)
	304	303	0.0254	HOMO → LUMO+1 (91 %)

Die Verteilung der Koeffizientendichte sowie die energetische Lage der Grenzorbitale kann anhand der Abbildung 24 veranschaulicht werden. Die Koeffizientendichte des HOMOs ist vollständig auf dem Triphenylamin lokalisiert. Bei photonischer oder elektrischer Anregung erfolgt der Ladungstransfer zum LUMO, das auf dem Isochinolin bzw. Chinolin lokalisiert ist. Die energetische Lage dieser Grenzorbitale wird maßgeblich durch den Akzeptor beeinflusst. Das HOMO wird abhängig von der Position des Stickstoffes im Akzeptor energetisch abgesenkt. Dabei ist die Abstufung von *ortho* über *meta* zu *para* zu beobachten. Die Lage des LUMOs bleibt davon unangetastet. Lediglich die Einführung eines elektronenschiebenden Substituenten führt zu einer energetischen Anhebung des LUMOs um ca. 0.3 eV. Den geringsten HOMO-LUMO-Abstand weisen die Verbindungen **9a** und **9b** auf. Dies wird auch anhand der längstwelligen Absorptionsmaxima ersichtlich.

Anhand der geometrieoptimierten Strukturen zeigen sich bereits Unterschiede bezüglich der Verdrillung der Chromophore. Die Verbindung **9b** weist mit 51.4 ° die geringste Verdrillung auf. Durch eine seitliche Orientierung des Akzeptors kann diese erhöht werden. So beträgt sie bei Verbindung **9a** 66.4 ° und bei Verbindung **9c** 66.9 °.

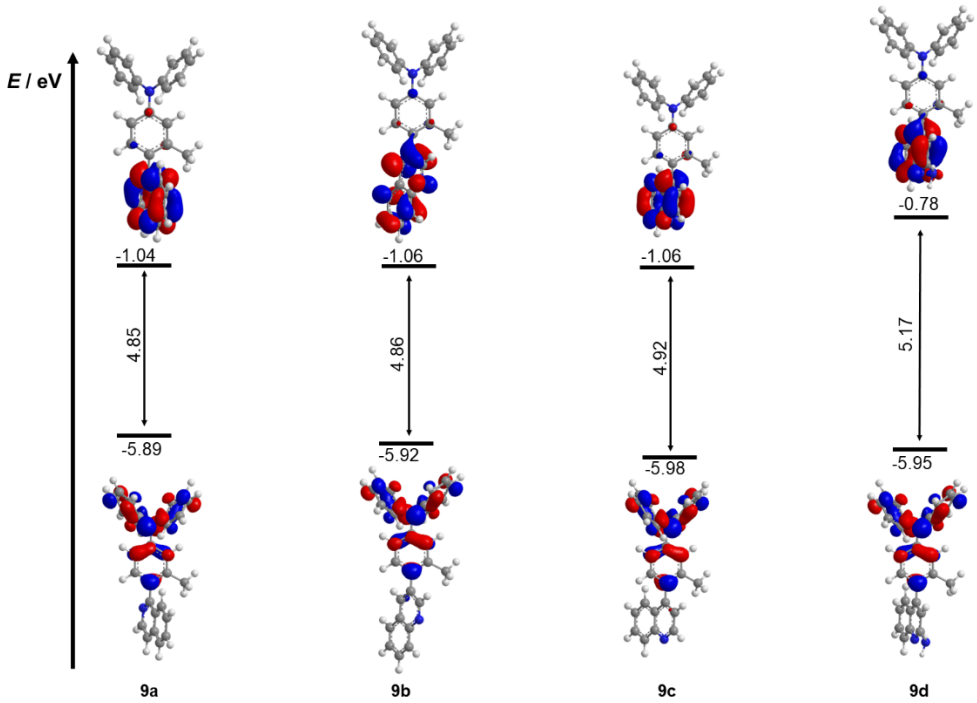


Abbildung 24: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **9** (Gaussian 09 PBE0/6-311G**, PCM-Lösungsmittel Toluol, Isoflächenwert = 0.04 a.u.) und berechnete HOMO- und LUMO-Energien einschließlich Energiedifferenzen.

3.3.6 Fazit

Vier neuartige Triphenylamin-Chinolin-Chromophore konnten über die BLEBS-Sequenz in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden. Ihre photophysikalischen Eigenschaften wurden im Festkörper und in Lösung untersucht. Im Festkörper können blaue bis grüne Farbeindrücke erzielt werden. Die Quantenausbeuten der Verbindungen sind jedoch nur gering und erreichen maximale Werte von 0.08. Des Weiteren zeigte die Festkörperemission eine starke Abhängigkeit von der Konstitution des Chromophors sowie breite Emissionsbanden. Die Eigenschaften in Lösung unterscheiden sich in einigen Punkten. Während die Absorption unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist, weist die Emission eine deutliche Abhängigkeit auf. Es können *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 10200 cm^{-1} erzielt werden. Die Chromophore besitzen dementsprechend einen CT-Charakter, der sich neben der Emissionssolvatochromie auch in der Zunahme der FWHM-Werte widerspiegelt. Sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan liegen hohe strahlende Ratenkonstanten vor. Die Quantenausbeuten erreichen moderate bis gute Werte von 0.97 für Verbindung **9c**. Die Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften ergab ΔE_{ST}-Werte größer 0.6 eV. Ein effizientes reverses Intersystem Crossing kann daher ausgeschlossen werden. Die photophysikalischen Eigenschaften konnten zudem durch TD-DFT-Rechnungen gestützt werden. Die längstwelligen Absorptionsbanden werden vorwiegend durch HOMO-LUMO-Übergänge beschrieben. Der CT-Charakter der Verbindungen ist damit auch quantenchemisch belegt.

3.4 Triphenylamin-(Di)azin D-A-D-Chromophore

3.4.1 Literaturübersicht

Neben Donor-Akzeptor-Konjugaten sind auch Donor-Akzeptor-Donor-Konjugate als TADF-Chromophore bekannt. In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele dafür. Als Donoren werden dabei Carbazole[110], Phenothiazine[111], Phenoxazine[112] aber auch Triphenylamine[113,114] eingesetzt. Die Akzeptoren werden durch Sulfone, Benzonitrile, Malondinitril[114] oder auch Thioxanthone dargestellt.[17] Durch das mehrfache Anknüpfen eines Donors, wird die Koeffizientendichte des HOMOs ausgedehnt. Dies hat sich im Hinblick auf TADF-Eigenschaften als vielversprechend erwiesen. Die Gruppe um *Promarak* veröffentlichte 2020 ein Triphenylamin-Thiadiazol D-A-D-Konjugat, das eine Emission im NIR-Bereich aufweist (Abbildung 25).[115]

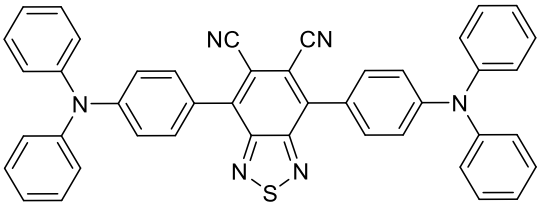


Abbildung 25: NIR-TADF-Chromophor mit D-A-D Struktur.[115]

In OLEDs bereits getestet wurden unter anderem auch zwei Pyrazin verbrückte Triphenylamin-Donoren (Abbildung 26). Durch die *para*-Substitution des Pyrazins konnte ein himmelblauer Farbeindruck erzielt werden. Die *meta*-Substitution führte hingegen zu einer tiefblauen Emission. Für diese wurde zudem ein größerer CT-Charakter festgestellt. In Lösung weisen sie gute Quantenausbeuten auf, wohingegen Filme deutlich schwächer lumineszieren. Beide Emitter erzielten in ungedopten OLEDs EQE-Werte von 6.09 % bzw. 2.81 %. Kristallstrukturen zeigten eine planare Struktur, weshalb diese Emitter als klassische Fluoreszenzemitter einzuordnen sind.[116]

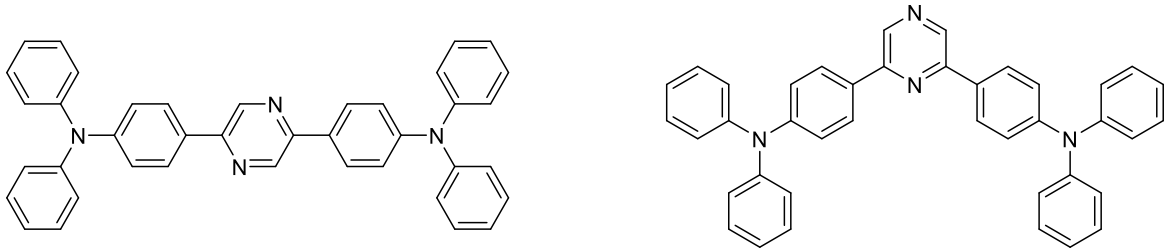
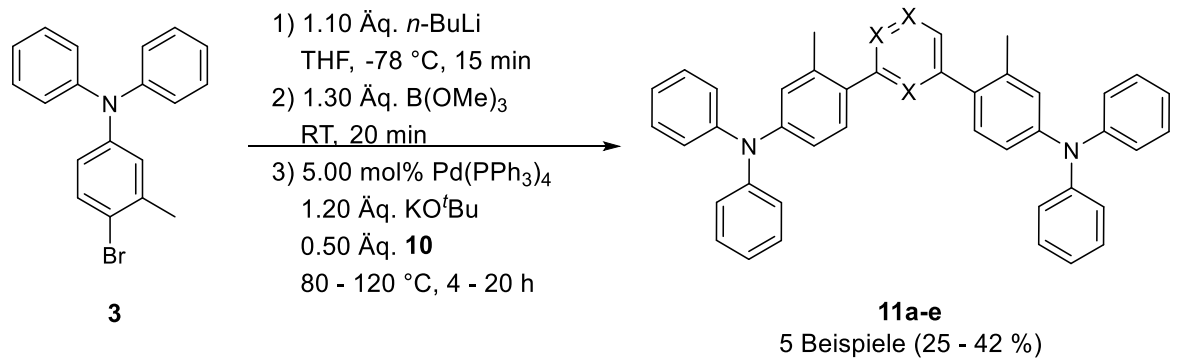


Abbildung 26: Bereits bekannte D-A-D-Konjugate mit Pyrazin-Akzeptoren.[116]

3.4.2 Synthese

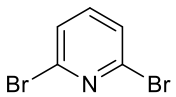
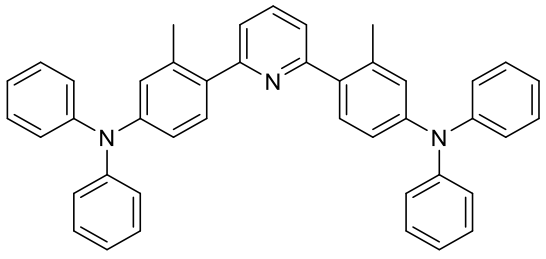
Die Designstrategie der D-A-D-Konjugate für TADF-Chromophore wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dazu wurde der bereits etablierte Triphenylamin-Donor **3** mit verschiedenen (Di)azin-Akzeptoren über eine BLEBS-Sequenz verknüpft (Schema 20). Unter Verwendung von 5 mol% $Pd(PPh_3)_4$ und Kalium-*tert*-butanolat als Base wurde die Synthese bei 80 – 120 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur variierten dabei abhängig vom eingesetzten (Di)azin-Akzeptor.

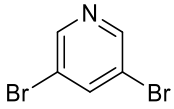
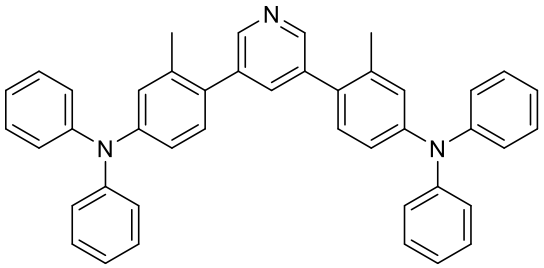
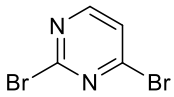
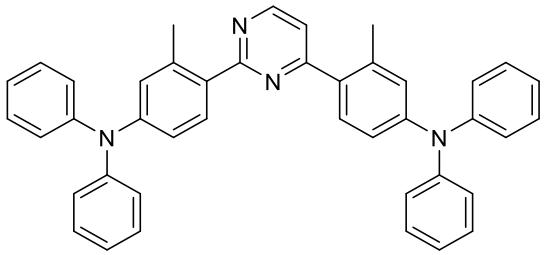
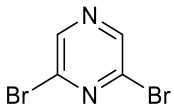
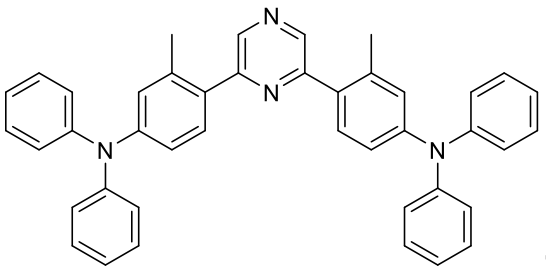
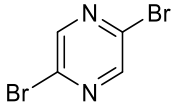
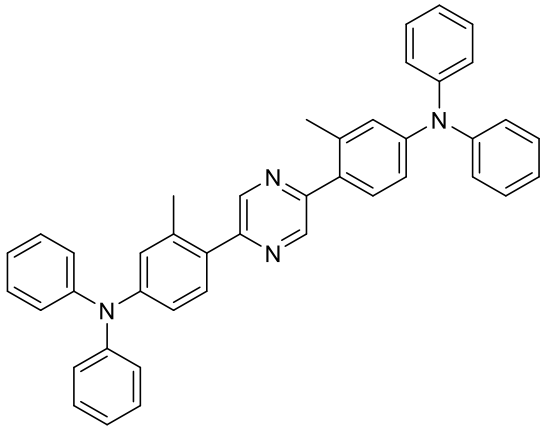


Schema 20: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-(Di)azin D-A-D Chromophore **11**.

Die Synthese erfolgte in moderaten Ausbeuten von 25 – 42 %. Alle Verbindungen wurden als Feststoffe erhalten. Eine Übersicht über die eingesetzten (Di)azine und die erhaltenen Triphenylamin-(Di)azin-Chromophore findet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-(Di)azin-D-A-D-Chromophore **11**.

Eintrag	(Di)azin	Triphenylamin-(Di)azin-D-A-D-Chromophor	Ausbeute
1	 **10a**	 **11a**	25 %

2	 **10b**	 **11b**	42 %
3	 **10c**	 **11c**	41 %
4	 **10d**	 **11d**	36 %
5	 **10e**	 **11e**	42 %

3.4.3 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung wurden ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, sowie zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen. Das Molekül wurde zudem massenspektroskopisch und elementar analytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung repräsentativ an Verbindung **11a** vorgenommen (Abbildung 27).

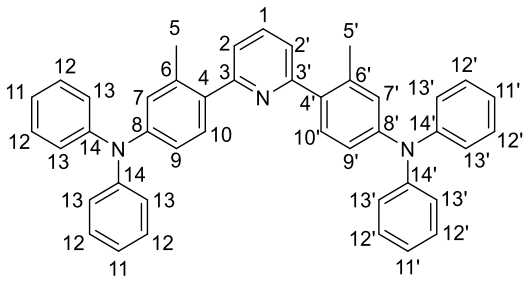


Abbildung 27: Lokantensatz der Protonen und Kohlenstoffkerne von Verbindung **11a.**

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf. Diese konnten mithilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich liegt bei δ 2.33 ein Singulett mit einem Integral von sechs vor (Abbildung 28). Dieses Signal kann den Protonen der Methylgruppen 5 und 5‘ zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie des Donor-Akzeptor-Donor-Konjugats tritt nur ein Signalsatz auf. Im aromatischen Bereich befinden sich die weiteren Protonen. Bei δ 6.85 liegt ein Dublett von Dublett mit einem Integral von zwei vor. Das Signal kann den Protonen 9 und 9‘ zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten betragen ^{3}J = 8.2 Hz und ^{4}J = 2.3 Hz. Die Aufspaltung zu einem Dublett von Dublett resultiert aus der vicinalen Kopplung mit dem Proton in Position 10 bzw. 10‘ und der Fernkopplung mit dem Proton in Position 7 bzw. 7‘. Bei δ 6.99 befindet sich ein korrespondierendes Dublett, das aufgrund der identischen Kopplungskonstante ^{4}J = 2.3 Hz dem Proton an der Position 7 bzw. 7‘ zugeordnet werden kann. Das Multiplett bei δ 7.08 – 7.00 mit einem Integral von vier kann den Protonen an den Positionen 11 und 11‘ zugeordnet werden. Das folgende Multiplett bei δ 7.16 – 7.08 mit einem Integral von acht kann den Protonen der Positionen 13 und 13‘ zugeordnet werden. Aus dem NOESY-Spektrum geht hervor, dass das Multiplett bei δ 7.32 – 7.22 mit einem Integral von acht den Protonen an den Positionen 12 und 12‘ zugeordnet werden kann, da diese sich in räumlicher Nähe zu den Protonen an den Positionen 11 und 11‘ befinden. Das Dublett von Dublett bei δ 7.35 mit dem Integral vier kann den Protonen der Positionen 2, 2‘ und 10, 10‘ zugeordnet werden. Hier überlagern die zu erwartenden Signale und erzeugen das Dublett von Dublett. Das Triplett bei δ 7.79 mit dem Integral eins kann dem Proton an Position 1 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante beträgt ^{3}J = 7.8 Hz und entspricht der Kopplung mit den äquivalenten Protonen 2 und 2‘.

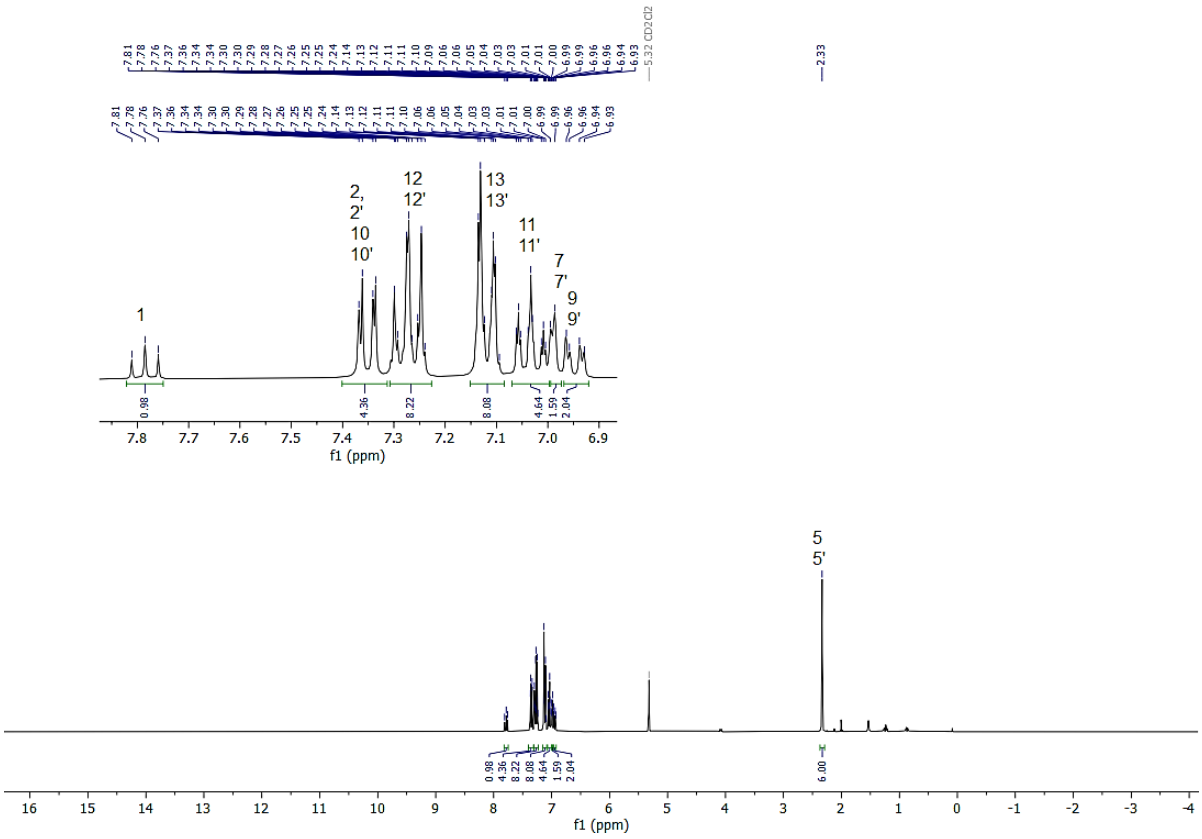


Abbildung 28: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **11a** aufgenommen in CD_2Cl_2 bei 293 K.

Das ^{13}C-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 29). Die entsprechende Zuordnung erfolgte anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und dem DEPT-Experiment. Das Signal bei δ 21.2 kann den Kohlenstoffkernen in Position 5 und 5‘ zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls sind diese Kohlenstoffkerne äquivalent. Das Signal bei δ 121.6 kann den Kohlenstoffkernen an den Positionen 2 und 2‘ zugeordnet werden. Das Signal bei δ 122.1 kann den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 11 und 11‘ zugeordnet werden. Das Signal bei δ 123.4 kann den Kohlenstoffkernen an den Positionen 9 und 9‘ zugeordnet werden. Das Signal bei δ 125.0 weist eine hohe Intensität auf und erzeugt zudem im DEPT-Spektrum ein positives Signal. Daher kann es den Kohlenstoffkernen 13 und 13‘ zugeordnet werden. Das Signal bei δ 126.2 kann den Kohlenstoffkernen an den Positionen 7 und 7‘ zugeordnet werden. Das HSQC-Spektrum zeigt an dieser Stelle eine Kopplung an. Das Signal bei δ 129.8 weist ebenfalls eine hohe Intensität auf und erzeugt ein positives Signal im DEPT-Experiment. Daher kann es den Kohlenstoffkernen an den Positionen 12 und 12‘ zugeordnet werden. Das Signal bei δ 131.3 kann den Kohlenstoffkernen der Positionen 10 und 10‘ zugeordnet werden. Das Signal bei δ 135.7 gehört zu einem quartären Kohlenstoffkern und kann den Kohlenstoffkernen an Position 4 und 4‘ zugeordnet werden. Das Signal δ 136.7 erzeugt ein positives Signal im DEPT-Experiment und kann dem Kohlenstoffkern an Position 1 zugeordnet werden. Das

Signal δ 137.6 ist einem quartären Kohlenstoffkern zuzuordnen. Aufgrund der elektronenschiebenden Methylgruppe ist es hochfeldverschoben. Bei δ 148.2 liegt ein weiteres quartäres Signal vor. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse und der Nähe zum Stickstoff, wodurch es tieffeldverschoben erscheint, kann es den Kohlenstoffkernen an den Positionen 8 und 8‘ zugeordnet werden. Das Signal δ 148.3 kann eindeutig den Kohlenstoffkernen 14 und 14‘ zugeordnet werden. Aufgrund der Nachbarschaft zum Stickstoff ist das Signal stark tieffeldverschoben. Am weitesten tieffeldverschoben befindet sich das Signal der Kohlenstoffkerne der Positionen 3 und 3‘. Da sie sich in einem heterocyclischen aromatischen System befinden, ist die Zuordnung an dieser Stelle eindeutig.

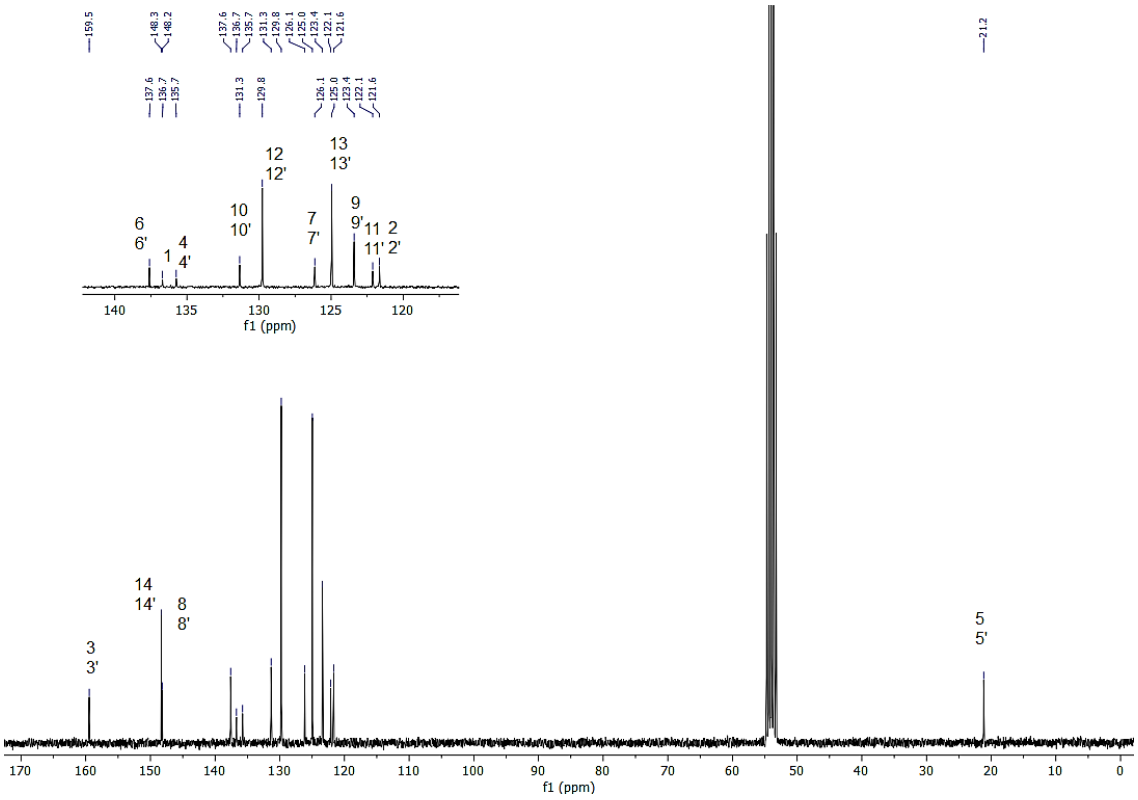
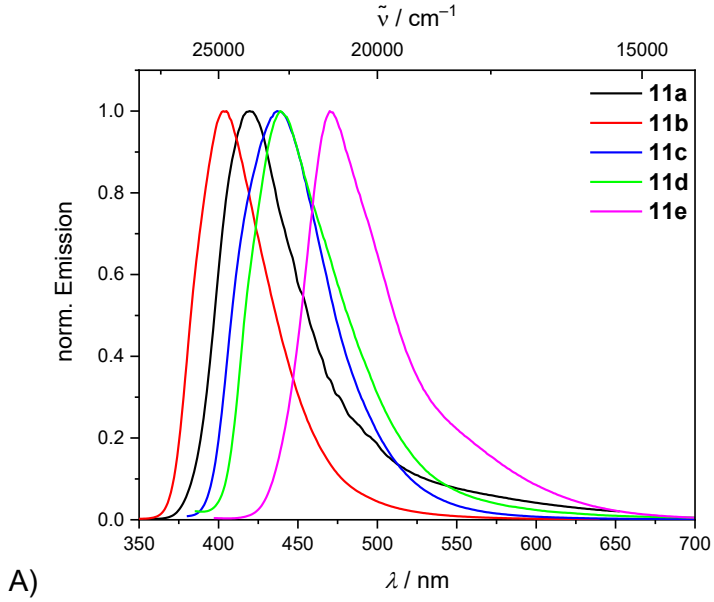


Abbildung 29: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **11a** aufgenommen in CD_2Cl_2 bei 293 K.

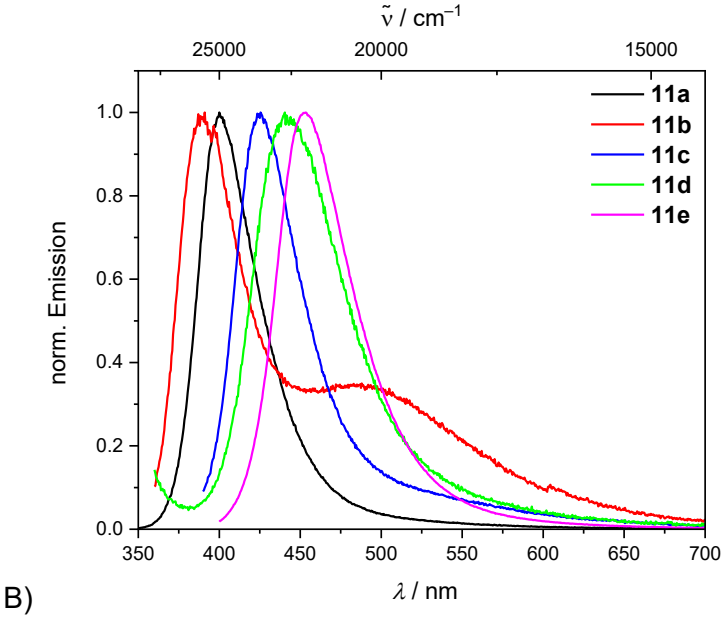
3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften

3.4.4.1 Festkörperemission

Die erhaltenen Verbindungen **11a-e** fluoreszieren im Festkörper bei Bestrahlung mit UV-Licht. Die Festkörperemission wurde daher mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie genauer untersucht. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 30 dargestellt.



A)



B)

Abbildung 30: Emissionsspektren der Verbindungen **11** A) Im Festkörper. B) Im 1wt% PMMA-Film (T = 293 K).

Es ist zu erkennen, dass die Verbindungen **11** sich in ihrer Emission stark unterscheiden. Die Emissionsmaxima liegen zwischen 405 nm (**11b**) und 470 nm (**11e**). Beim Vergleich der

Triphenylamin-Azin-Chromophore **11a** und **11b** fällt auf, dass die 2,6-Substitution des Pyridins (**11b**) im Vergleich zu der 3,5-Substitution (**11a**) zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führt. Das Emissionsmaximum von Verbindung **11a** liegt bei 420 nm, wohingegen **11b** bei 405 nm emittiert. Des Weiteren ist zu erkennen, dass durch ein weiteres Stickstoffatom in der Akzeptor-Einheit eine weitere bathochrome Verschiebung der Emission erzielt werden kann. Dies ist auf den stärkeren Akzeptor-Charakter der Pyrimidine und Pyrazine zurückzuführen. Dabei hängt die Verschiebung auch deutlich von der Konstitution des Triphenylamin-Diazin-Chromophors ab. Die Emission der Verbindung **11c** ist der Emission der Verbindung **11d** sehr ähnlich. Die Emissionsmaxima liegen bei 437 bzw. 439 nm. Die Verbindungen **11d** und **11e** unterscheiden sich hingegen signifikant in ihrem Emissionsmaximum. Die 2,5-Substitution des Pyrazins in Verbindung **11e** führt zu einer stärker bathochrom verschobenen Emission im Vergleich zur Verbindung **11d**. Dies konnte auch bei den literaturbekannten und strukturell ähnlichen Konjugaten beobachtet werden.[116]

Die Quantenausbeuten dieser Verbindungen wurden ebenfalls ermittelt (Tabelle 8). Allgemein sind diese eher gering bis moderat und betragen zwischen 0.01 (**11d**) und 0.16 (**11a**). Daher ist anzunehmen, dass die Depopulation des angeregten Zustandes bevorzugt über nicht-strahlende Wege wie die interne Konversion erfolgt. Durch eine Rigidisierung innerhalb einer Matrix können diese strahlungslosen Pfade der Translation, Rotation und Vibration minimiert werden. Anhand der ermittelten Quantenausbeuten kann abgelesen werden, dass Chromophore mit einem Pyridin als Akzeptor zu effizienteren Emissionen führen.

Dennoch weisen die Verbindungen im Festkörper interessante Emissionseigenschaften, wie eine schmale Bandenbreite, auf. Die FWHM-Werte der Verbindungen liegen zwischen 2535 (**11e**) und 3360 cm^{-1} (**11c**). Demzufolge kann besonders durch Verbindung **11e** ein klarer Farbeindruck erzielt werden.

Die Emissionsfarben lassen sich über die CIE-Koordinaten genau definieren. Die Verbindungen **11a-d** weisen einen dunkelblauen Farbeindruck auf, wohingegen die Emission von Verbindung **11e** zu einem himmelblauen Farbeindruck verschoben ist (Abbildung 31A). Besonders hervorzuheben im Hinblick auf die CIE-Koordinaten ist Verbindung **11c**. Diese ist besonders nah am von der EBU empfohlenen Standardblaupunkt.[96]

Da die dargestellten Chromophore potentiell auch als Emitter in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden könnten, wurden ihre Emissionseigenschaften ebenfalls nach Einbettung in Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Die Emissionsmaxima verschieben sich hypsochrom gegenüber der Emission im Festkörper und liegen zwischen 391 (**11b**) und 454 nm (**11e**). Davon ausgenommen ist Verbindung **11d**. Die Emission dieser Verbindung wird nur minimal beeinflusst, sodass sie weiterhin bei 441 nm emittiert. Die hypsochrome

Verschiebung kann durch die Rigidisierung der Chromophore erklärt werden. Durch die Einbettung werden nicht-strahlende Wege in den elektronischen Grundzustand minimiert. Daher erfolgt die Emission bei einer höheren Energie. Auch im PMMA-Film kann beobachtet werden, dass die Emission des 3,5-substituierten Pyridins (**11b**), verglichen mit der 2,6-Substituion, zu einer hypsochromen Verschiebung der Emission führt. Verbindung **11b** weist zudem noch ein zweites Maximum bei 490 nm auf, das vermutlich von einem anderen Konformer stammt. Die Verbindungen **11c** und **11d** unterscheiden sich deutlicher in ihrem Emissionsmaximum. Demzufolge weist Verbindung **11d** (441 nm) aufgrund der bathochromen Verschiebung zu **11c** (425 nm) den stärkeren Akzeptor-Charakter auf. Dieser kann durch Modifikation der Substitution noch verstärkt werden, was durch die bathochrom verschobene Emission von Verbindung **11e** (454 nm) belegt wird.

Die Rigidisierung sollte sich außerdem auch positiv auf die Quantenausbeuten auswirken.[117] Darüber hinaus werden auch die Bandenbreiten positiv beeinflusst. Sie betragen im PMMA-Film zwischen 2611 (**11e**) und 3260 cm^{-1} (**11d**). Die Verbindungen **11a**, **11c** und **11e** weisen FWHM-Werte deutlich unter 3000 cm^{-1} auf. Dies resultiert in einem klaren Farbeindruck.

Die Farbeindrücke liegen mit Ausnahme der Verbindung **11b** wiederum im dunkelblauen Bereich. Aufgrund des zweiten Emissionsmaximum liegt für diese Verbindung ein etwas hellerer blauer Farbeindruck vor. Im PMMA-Film erfüllt keine Verbindung mehr die Koordinaten des Standardblaupunktes.

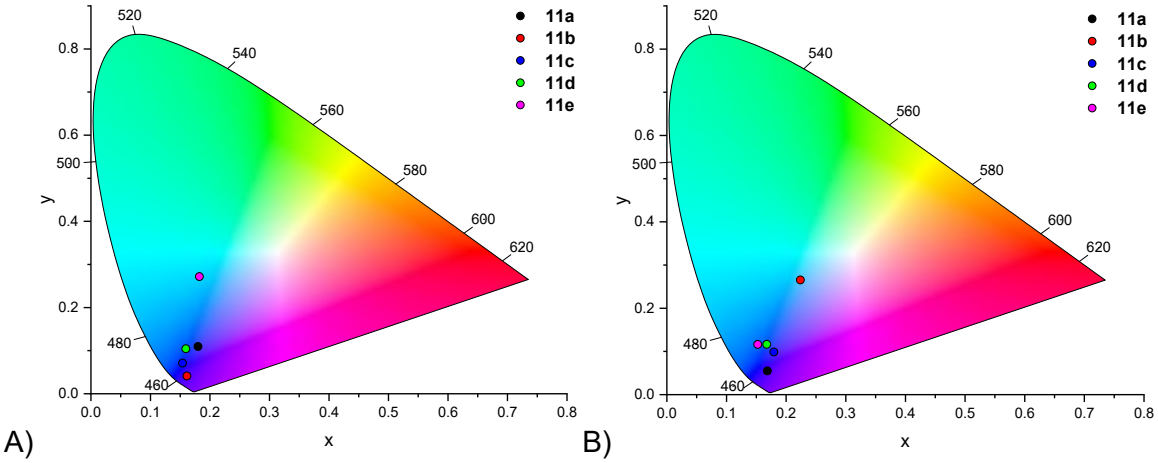


Abbildung 31: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **11** A) Im Festkörper. B) Im 1wt% PMMA-Film.

Tabelle 8: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **11** im Festkörper und in 1wt% PMMA-Filmen.

Verbindung	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
11a	420 (0.16)	3259 (0.40)	0.180, 0.110
11b	405 (0.14)	3208 (0.40)	0.161, 0.041
11c	437 (0.02)	3360 (0.42)	0.154, 0.071
11d	439 (0.01)	3241 (0.41)	0.160, 0.105
11e	470 (0.05)	2535 (0.31)	0.182, 0.272
Im 1wt% PMMA-Film			
11a	400	2639 (0.33)	0.168, 0.055
11b	391 490	3149 (0.39)	0.224, 0.265
11c	425	2612 (0.32)	0.179, 0.099
11d	441	3260 (0.40)	0.168, 0.117
11e	454	2611 (0.33)	0.152, 0.116

3.4.4.2 Emission in Lösung

Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **11** wurden zudem auch in Lösung untersucht. Dazu wurden die UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren in Toluol und Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 32).

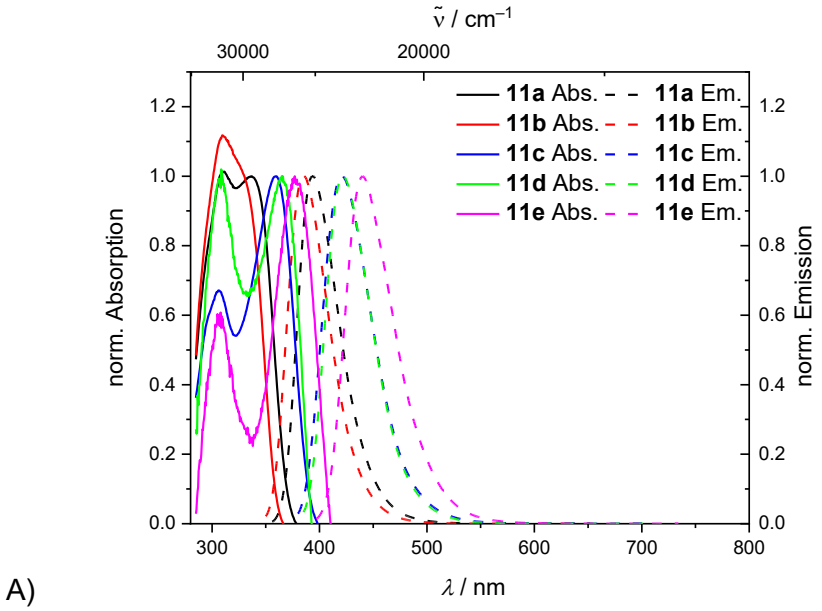


Abbildung 32: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **11** A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c (**11**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Es ist zu erkennen, dass sich die Absorptionsspektren in Toluol stark unterscheiden. Ein besonderer Unterschied ist zwischen den Pyridinen und Pyrazinen oder dem Pyrimidin als Akzeptor zu beobachten. Die Verbindungen **11c-e** weisen zwei deutlich voneinander getrennte Absorptionsmaxima auf. Das längstwellige Absorptionsmaximum dieser Verbindungen liegt

bei 360 (**11c**), 365 (**11d**) und 377 nm (**11e**). Zudem ist zu erkennen, dass die Absorptionsmaxima von Verbindung **11d** eine ähnliche Intensität aufweisen, wohingegen für die Verbindungen **11c** und **11e** das kürzerwellige Absorptionsmaximum weniger intensiv ist. Die Verbindungen **11a** und **11b** weisen das längstwellige Absorptionsmaximum bei 337 (**11a**) und 330 nm (**11b**) auf. Die Extinktionskoeffizienten ε dieser Verbindungen sind sehr hoch und betragen zwischen 18800 und 163700 M^{-1} cm^{-1}.

Die Emission der Verbindungen erfolgt im blauen Bereich. Die Emissionsmaxima liegen zwischen 385 (**11b**) und 440 nm (**11e**) (Tabelle 9). Ähnlich wie bereits im Festkörper beobachtet wurde, führt die 2,6-Substitution in Verbindung **11a** zu einer bathochromen Verschiebung der Emission. Die Triphenylamin-Diazin-Chromophore **11c** und **11d** unterscheiden sich nicht in ihrem Emissionsmaximum (**11c**: 421 nm, **11d**: 422 nm). Durch Modifikation des Substitutionsmuster zu einer 2,5-Substitution des Pyrazins kann eine bathochrome Verschiebung für Verbindung **11e** (440 nm) erreicht werden. Die *Stokes*-Verschiebungen sind in Toluol eher gering mit 3700 (**11d**) bis 4300 cm^{-1} (**11b**). Die Quantenausbeuten sind moderat bis gut und betragen zwischen 0.14 (**11a**) und 0.81 (**11e**). Auch hier weist die Verbindung **11e** bedingt durch das Substitutionsmuster den höchsten Wert auf.

Für alle Verbindungen wurden zudem die FWHM-Werte ermittelt. Hier ist zu erwähnen, dass schmale Emissionsbanden unter 3000 cm^{-1} vorliegen. Die Bandenbreiten liegen zwischen 2605 (**11e**) und 2895 cm^{-1} (**11b**). Damit können sehr klare Farbeindrücke eines Blaus erzielt werden.

Genauer beschreiben lassen sich die Farbeindrücke durch die CIE-Koordinaten. Die y-Koordinate aller Verbindungen ist kleiner als 0.1. Die ist charakteristisch für eine tiefblaue Emission[118]. Die Verbindungen **11c** und **11d** weisen die nahezu selben CIE-Koordinaten (**11c**: 0.157, 0.034, **11d**: 0.157, 0.031) auf. Anhand der Koordinaten kann zudem der Trend erkannt werden, dass durch zusätzliche Heteroatome sich die y-Koordinate erhöht, wohingegen die x-Koordinate nahezu unverändert bleibt. Damit kann bis zu einem gewissen Maß die Farbgebung rational beeinflusst werden.

Die Absorptionsmaxima in Dichlormethan unterscheiden sich nur leicht von denen in Toluol. Die Verbindungen **11c-e** weisen zwei voneinander getrennte Maxima auf, wohingegen für **11a** und **11b** eine langwellige Schulter beobachtet werden kann. Die Lage der Absorptionsmaxima ist nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, was auf einen unpolaren Grundzustand der Verbindungen hindeutet. Die längstwelligen Absorptionsmaxima liegen zwischen 335 (**11b**) und 375 nm (**11e**). Die Extinktionskoeffizienten ε sind im Vergleich zu Toluol niedriger und betragen 25300 bis 99100 M^{-1} cm^{-1} (Tabelle 9). Außerdem sind für die

Verbindungen **11a**, **11b** und **11d** die langwelligen Absorptionsbanden intensiver. Für Verbindung **11c** liegt keine gleiche Intensität der Absorptionsbanden mehr vor. Ähnlich wie bei Verbindung **11a** und **11b** weist die kurzwellige Absorptionsbande die höhere Intensität auf.

Im Hinblick auf die Emissionsspektren ist zunächst zu erwähnen, dass Verbindung **11b** wiederum das am stärksten hypsochrom verschobene Emissionsmaximum aufweist (417 nm). Nur leicht dazu bathochrom verschoben emittiert Verbindung **11a** bei 423 nm. Die Triphenylamin-Diazin-Chromophore **11c-e** emittieren noch stärker bathochrom verschoben bei 477 (**11c**) und 497 nm (**11d,e**). Diese Verschiebung ist auf den stärkeren Akzeptor-Charakter der Diazine zurückzuführen. Zudem kann durch den Austausch des Pyrimidin-Akzeptors gegen einen Pyrazin-Akzeptor eine bathochrome Verschiebung erzielt werden. Die *Stokes*-Verschiebungen liegen zwischen 6000 (**11a**) und 7500 cm^{-1} (**11d**). Demzufolge besitzt der erste angeregte Zustand einen CT-Charakter, der in einem Lösungsmittel höherer Polarität besser stabilisiert wird. Daher erfolgt die Emission bei niedrigerer Energie. Die Quantenausbeuten der Verbindungen betragen 0.60 (**11b**) bis 0.91 (**11e**). Damit kann für jede Verbindung eine Stagnation oder ein Anstieg der Quantenausbeute verzeichnet werden. Dies ist ebenfalls auf eine bessere Stabilisierung des angeregten Zustandes zurückzuführen. In Dichlormethan scheinen die nicht-strahlende Pfade der Depopulation des ersten angeregten Zustandes minimiert zu sein.

Der CT-Charakter der Verbindungen wird des Weiteren auch durch die FWHM-Werte untermauert. Die Emissionsbanden weisen deutlich breitere Halbwertsbreiten von 3429 – 3885 cm^{-1} auf. Dies ist ebenso charakteristisch für einen CT-Charakter wie die *Stokes*-Verschiebung.

Die Farbeindrücke in Dichlormethan reichen von dunkelblau für die Triphenylamin-Azin-Chromophore **11a** und **11b** bis zu einem himmelblau für die Triphenylamin-Diazin-Chromophore **11d** und **11e** (Abbildung 33B). Die CIE-Koordinaten beschreiben diese nochmals qualitativ. Die y-Koordinate der Verbindungen **11c-e** ist größer als 0.1, was nicht nur auf einen helleren Farbeindruck hindeutet, sondern auch einen höheren Stromverbrauch in einem möglichen Device bedingen würde. Besonders nah am Standardblaupunkt der EBU (0.15, 0.06) ist die Emission von Verbindung **11a** (0.158, 0.05).[96]

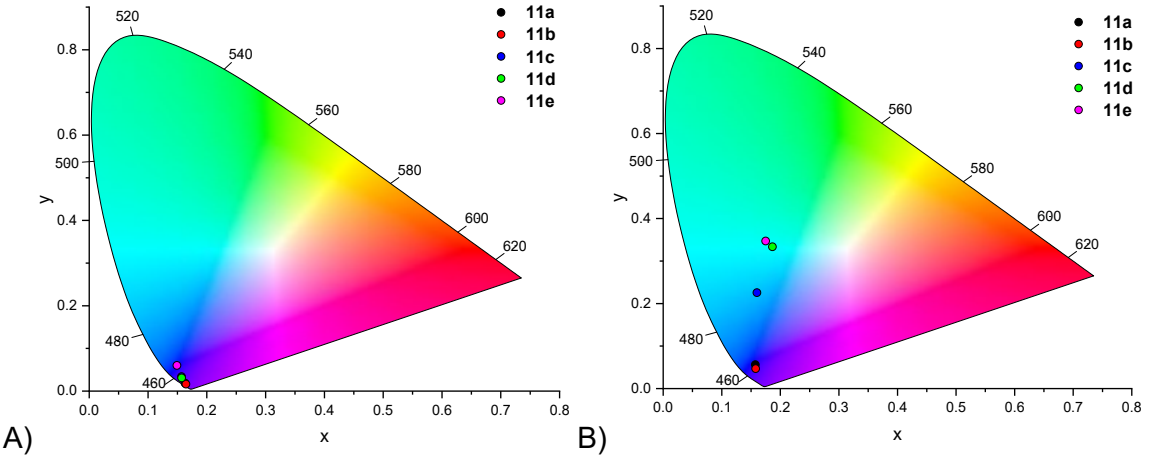


Abbildung 33: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **11** A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 9: Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **11** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	**$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})**	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	***Stokes* Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
11a	337sh (91000) 311 (92200)	393 (0.14)	4200	2793 (0.34)	0.163, 0.019
11b	330 (146400) 310 (163700)	385 (0.34)	4300	2895 (0.35)	0.164, 0.017
11c	360 (99200) 306 (68300)	421 (0.67)	4000	2894 (0.36)	0.157, 0.034
11d	365 (18800) 308 (19600)	422 (0.68)	3700	2708 (0.33)	0.157, 0.031
11e	377 (53700) 306 (42200)	440 (0.81)	3800	2605 (0.32)	0.149, 0.060
In Dichlormethan					
11a	337 (56800) 310 (60600)	423 (0.87)	6000	3467 (0.43)	0.158, 0.050
11b	330 (99100) 310 (88900)	417 (0.60)	6300	3627 (0.45)	0.158, 0.041
11c	355 (69300) 305 (50200)	477 (0.67)	7200	3635 (0.45)	0.160, 0.211
11d	362 (25300) 307 (30100)	497 (0.67)	7500	3885 (0.48)	0.193, 0.326
11e	375 (45800) 305 (41900)	497 (0.91)	6600	3429 (0.43)	0.175, 0.325

Eine weitere Untersuchung der Verbindungen **11** erfolgte hinsichtlich der Lumineszenzlebensdauern. Diese wurden in Toluol und Dichlormethan untersucht, die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Alle Verbindungen weisen monoexponentielle Abklingkurven auf (Abbildung 34).

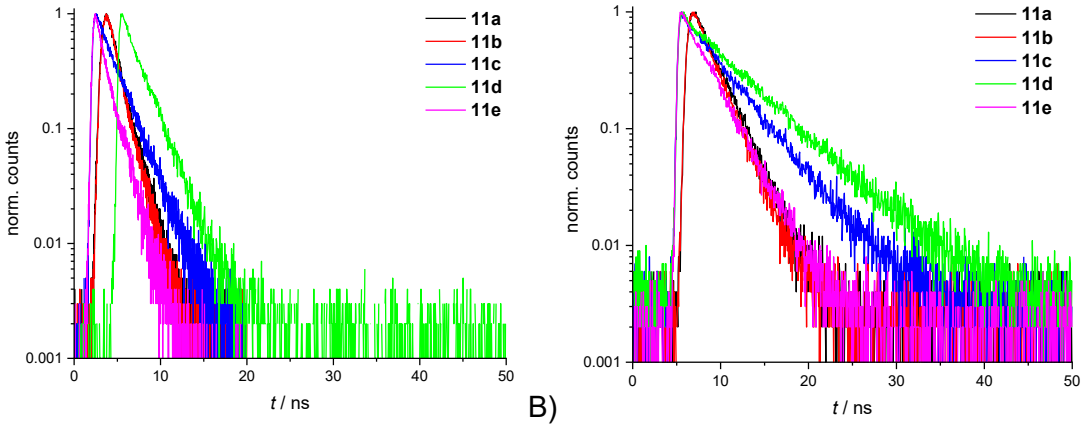


Abbildung 34: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **11** A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $c = 10^{-6}$ M, $T = 293$ K.

Zudem liegen die Lebensdauern der Verbindungen in dem zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Zunächst sollen die Ergebnisse in Toluol genauer betrachtet werden. Im Allgemeinen sind die Lebensdauern eher kurz und liegen zwischen 1.07 (**11b**) und 2.14 ns (**11c**). Die Lebensdauern für die Triphenylamin-Azin-Chromophore **11a** und **11b** sind zudem kürzer als die der Triphenylamin-Diazin-Chromophore **11c** und **11d**. Durch Verändern der Konstitution zu einer 2,5-Substitution des Pyrazins kann die Lebensdauer für Verbindung **11e** verkürzt werden (Tabelle 10). Unter Zuhilfenahme der zuvor ermittelten Quantenausbeute wurden die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten berechnet. Sowohl die strahlende als auch die nicht-strahlende Ratenkonstante ist sehr hoch (10^8 s^{-1}). Dies weist auch auf einen LE-Anteil des angeregten Zustandes hin.[98] Für die Verbindungen **11a** und **11b** ist die strahlende Ratenkonstante k_r geringer als die nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr}. Sie beträgt nur ein Sechstel bzw. die Hälfte von k_{nr}. Ein anderes Resultat ergibt sich für die Verbindungen **11c-e**. Für diese Verbindungen können besonders große Unterschiede zwischen k_r und k_{nr} berichtet werden. So beträgt für Verbindung **11e** k_r beispielsweise mehr als das Vierfache von k_{nr}. Etwa doppelt so groß wie k_{nr} ist k_r für die Verbindungen **11a** und **11b** (Tabelle 10).

Die Abklingkurven der Emission in Dichlormethan weisen ebenfalls eine monoexponentielle Abnahme auf. Klar zu erkennen ist eine Verlängerung der Lebensdauern. Dies ist aufgrund der bathochrom verschobenen Emission zu erwarten. Die Lebensdauern betragen zwischen 2.13 (**11b**) und 6.14 ns (**11d**). Dabei sticht vor allem Verbindung **11d** mit einer deutlich längeren Lebensdauer heraus. Anhand des Substitutionsmusters der Triphenylamin-(Di)azin-

Chromophore kann festgestellt werden, dass die Verbindungen **11a** und **11b** aufgrund des Pyridin-Akzeptors kürzere Lebensdauern aufweisen als die Pyrimidin oder Pyrazin Verbindungen **11c** und **11d**. Zudem kann durch Ändern der Konstitution von 2,6-Substitution zur 2,5-Substitution eine Verkürzung der Lebensdauern erreicht werden (Tabelle 10).

In Dichlormethan sind die Ratenkonstanten nicht mehr kompetitiv in derselben Ordnung. Die strahlende Ratenkonstante k_r unterscheidet sich mit einer Ordnung von der nicht-strahlenden Ratenkonstante k_{nr}. Davon ausgenommen ist Verbindung **11b**, die dennoch eine höhere strahlende ($2.82 \cdot 10^8$ s^{-1}) als nicht-strahlende Ratenkonstante ($1.88 \cdot 10^8$ s^{-1}) aufweist. Mit Ausnahme von Verbindung **11a** nimmt k_r im Vergleich zu Toluol ab. Die höheren Quantenausbeuten resultieren daher aus der größeren Differenz zwischen k_r und k_{nr}. Für Verbindung **11e** kann die größte Abnahme der strahlenden Ratenkonstante verzeichnet werden.

Tabelle 10: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **11** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
11a	0.14	1.16	$1.21 \cdot 10^8$	$7.41 \cdot 10^8$
11b	0.34	1.07	$3.18 \cdot 10^8$	$6.17 \cdot 10^8$
11c	0.67	2.14	$3.13 \cdot 10^8$	$1.54 \cdot 10^8$
11d	0.68	2.01	$3.38 \cdot 10^8$	$1.59 \cdot 10^8$
11e	0.81	1.17	$6.92 \cdot 10^8$	$1.62 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
11a	0.87	2.33	$3.73 \cdot 10^8$	$5.58 \cdot 10^7$
11b	0.60	2.13	$2.82 \cdot 10^8$	$1.88 \cdot 10^8$
11c	0.67	4.53	$1.48 \cdot 10^8$	$7.28 \cdot 10^7$
11d	0.67	6.14	$1.09 \cdot 10^8$	$5.37 \cdot 10^7$
11e	0.91	2.75	$3.31 \cdot 10^8$	$3.27 \cdot 10^7$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.4.4.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Um die Verbindungen auf mögliche TADF-Eigenschaften hin zu untersuchen, wurden Tieftemperaturmessungen in flüssigem Stickstoff bei 77 K durchgeführt. Durch Anlegen einer Tangente an den Anstieg des Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzspektrums bei 77 K wurden die onset-Werte ermittelt. Die energetische Differenz der onset-Werte entspricht als Abschätzung dem ΔE_{ST}-Wert.[25] Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren sind in Abbildung 35 dargestellt.

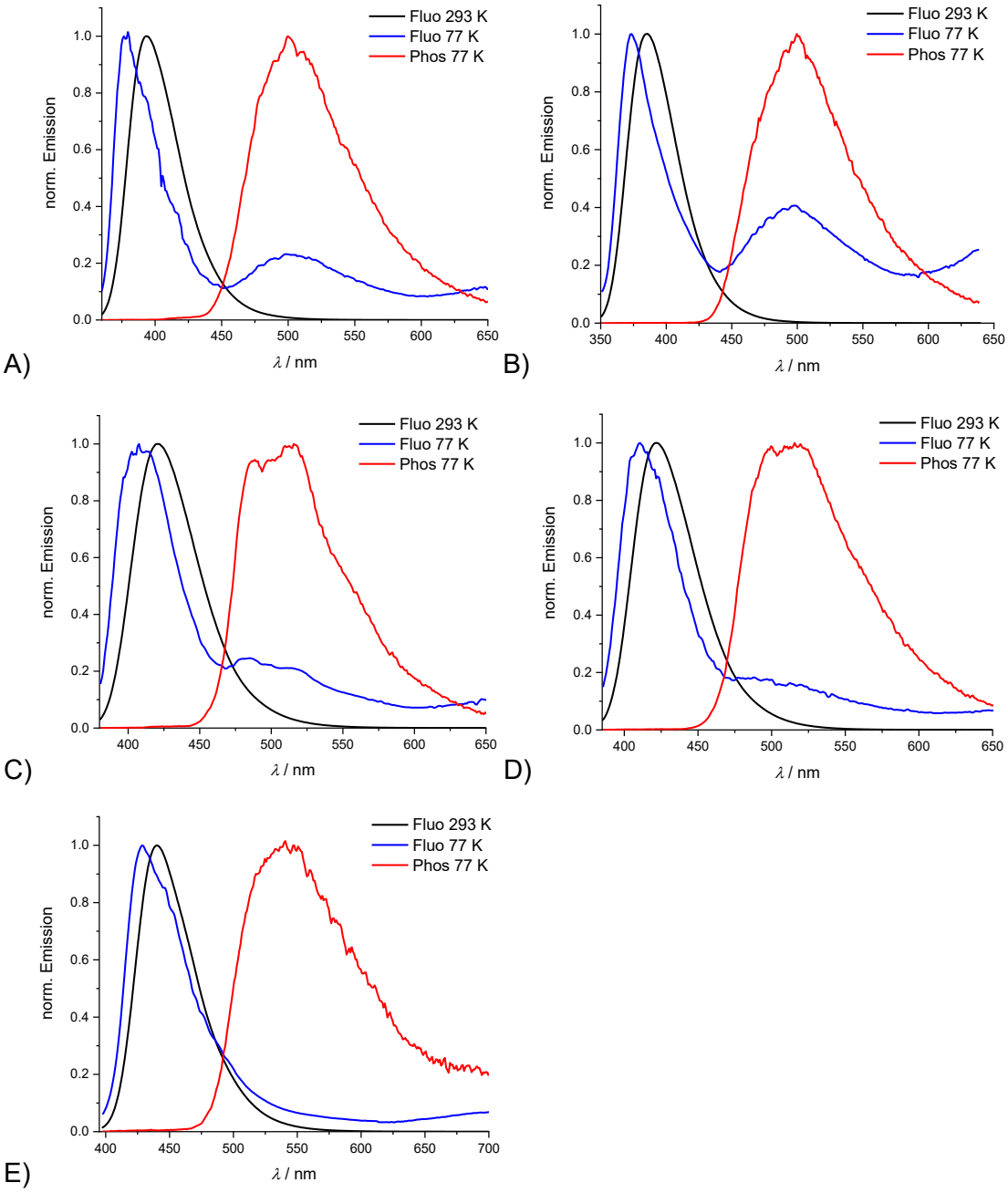


Abbildung 35: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **11** in Toluol bei 293 K und 77 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} =$\lambda_{max,abs}$.

Die Fluoreszenzspektren bei 77 K sind leicht gegenüber der Fluoreszenz bei 293 K verschoben. Dies ist auf die Abnahme von Translationen und Rotationen bei niedrigerer Temperatur zurückzuführen.[25,82] Zudem ist in den Fluoreszenzspektren der Verbindungen **11a-d** ein weiteres Emissionsmaximum bzw. eine Schulter zu erkennen. Bei Betrachtung der Phosphoreszenzspektren ist zu erkennen, dass die Maxima der Phosphoreszenz und des zweiten Emissionsmaximums der Fluoreszenzspektren übereinstimmen. Daher könnte es sich möglicherweise um ein Phosphoreszenzartefakt handeln. Zudem ist es ebenso plausibel, dass im Glaszustand zwei unterschiedliche Konformere vorliegen. Da sich die Fluoreszenz bei 77 K nur leicht hypsochrom gegenüber der Fluoreszenz bei 293 K verschiebt, können für die Verbindungen **11** verlässlichere ΔE_{ST}-Werte abgeschätzt werden (Tabelle 11). Klar zu erkennen ist ein Trend bezüglich der Akzeptorstärken. Die Triphenylamin-Azin-Chromophore **11a** (0.66 eV) und **11b** (0.67 eV) weisen die größten ΔE_{ST}--Werte auf. Mit zunehmender Stärke des Akzeptors wird eine Abnahme der ΔE_{ST}-Werte beobachtet. Ein signifikanter Unterschied kann vor allem für die Triphenylamin-Diazin-Chromophore **11d** (0.53 eV) und **11e** (0.50 eV) festgestellt werden. Ob eine 2,5-Substitution tatsächlich noch einmal in einem niedrigeren ΔE_{ST}-Wert resultiert, kann nicht verlässlich ermittelt werden, da die angewendete Methode auch fehlerbehaftet sein kann. Für ein effizientes rISC sind alle ΔE_{ST}-Werte jedoch zu groß. Diese Verbindungen besitzen daher keine TADF-Eigenschaften.

Tabelle 11: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **11** in Toluol.

Verbindung	ΔE_{ST}/ eV
11a	0.66
11b	0.67
11c	0.60
11d	0.53
11e	0.50

3.4.5 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode durchgeführt. Zunächst wurde die Geometrie mittels des Funktionales PBE1PBE[119] und dem Pople Basissatz 6-31G**[101] optimiert. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT[102–106] Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums[107–109] (PCM) mit Toluol als Lösungsmittel berechnet. Dazu wurde die Kombination des PBE1PBE Funktionales[119] und des Pople 6-31G**-Basissatzes[101] verwendet. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima lassen sich sehr gut anhand der TD-DFT-Rechnungen wiedergeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die längstwellige Absorptionsbande der Verbindungen **11a-c** vor allem dem HOMO–LUMO-Übergang zugeordnet werden kann (Tabelle 12). Die Koeffizientendichte des HOMOs verteilt sich bei den Triphenylamin-Azin-Chromophoren **11a** und **11b** auf beide Donoren (Abbildung 36). Im Gegensatz dazu ist bei Verbindung **11c** zu erkennen, dass sich die Koeffizientendichte nur auf einem Donor befindet. Dieser ist an die 2-Position des Pyridins angeknüpft. Der sich in 4-Position befindende Donor ist völlig unbeteiligt an diesem Übergang. Die Koeffizientendichte im LUMO befindet sich nicht nur auf dem Pyridin- oder Pyrimidin-Akzeptor, sondern auch auf den Phenyl-Linkern. Aus dem Kohn-Sham-Diagramm wird ersichtlich, dass die Übergänge für die Verbindungen **11a** und **11b** einen CT-Charakter mit einem geringen LE-Anteil aufweisen. Für den Triphenylamin-Diazin-Chromophor **11c** liegt ein ausgeprägterer CT-Charakter vor, da sich die Koeffizientendichte des LUMOs auf dem Pyrimidin Akzeptor und dem sich in 4-Position des Pyrimidins befindenden Donor verteilt. Die längstwelligen Absorptionsbanden der Triphenylamin-Diazin-Chromophore **11d** und **11e** lassen sich dem HOMO-1-LUMO-Übergang zuordnen. Die Oszillatorstärken dieser Übergänge sind deutlich geringer als bei den HOMO-LUMO-Übergängen der Verbindungen **11a-c**. Bei diesen Verbindungen liegt zudem eine sehr geringe Koeffizientendichte im HOMO auf den Donoren vor. Dabei ist kein Unterschied abhängig von der Konstitution des Triphenylamin-Diazin-Chromophors zu erkennen. Das LUMO ist bei Verbindung **11d** überwiegend auf dem Pyrazin-Akzeptor lokalisiert, wohingegen sich bei Verbindung **11e** ebenfalls Koeffizientendichte auf dem Donor befindet. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche Konstitution zurückzuführen. Bei beiden Verbindungen ist ein eindeutiger CT-Charakter anhand des Kohn-Sham-Diagramms zu erkennen (Abbildung 36).

Tabelle 12: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **11** in Toluol (PBE0, 6-31G**).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	Oszillatorstärke *f*	Dominierende Beiträge
11a	337	337	0.2638	HOMO-1 → LUMO+1 (24 %) HOMO → LUMO (73 %)
	311	319	0.0006	HOMO-1 → LUMO+1 (74 %)
		308	0.0202	HOMO-1 → LUMO+2 (44 %) HOMO → LUMO+3 (50 %)
11b	330	328	0.2150	HOMO → LUMO (69 %) HOMO-1 → LUMO+1 (24 %)
	310	313	0.0130	HOMO → LUMO (16 %)
		309	0.0200	HOMO-1 → LUMO+3 (26 %) HOMO → LUMO+2 (26 %) HOMO → LUMO+3 (20 %)
11c	360	364	0.2599	HOMO → LUMO (63 %) HOMO-1 → LUMO (29 %)
	306	308	0.0294	HOMO-1 → LUMO+2 (87 %)
		307	0.0316	HOMO → LUMO+4 (79 %)
11d	365	360	0.1287	HOMO-1 → LUMO (97 %)
	308	310	0.0012	HOMO-5 → LUMO (28 %) HOMO-3 → LUMO (25 %) HOMO-2 → LUMO (23 %)
		309	0.0144	HOMO-1 → LUMO+2 (43 %) HOMO → LUMO+3 (50 %)
		308	0.0487	HOMO → LUMO+2 (42 %) HOMO-1 → LUMO+3 (34 %)
11e	377	365	0.0021	HOMO-1 → LUMO (97 %)
	306	316	0.0026	HOMO-3 → LUMO (43 %) HOMO-1 → LUMO+1 (27 %) HOMO-5 → LUMO (14 %)
		312	0.0010	HOMO-1 → LUMO+1 (64 %) HOMO-3 → LUMO (19 %)
		310	0.0287	HOMO → LUMO+3 (46 %) HOMO-1 → LUMO+3 (20 %) HOMO → LUMO+2 (14 %)

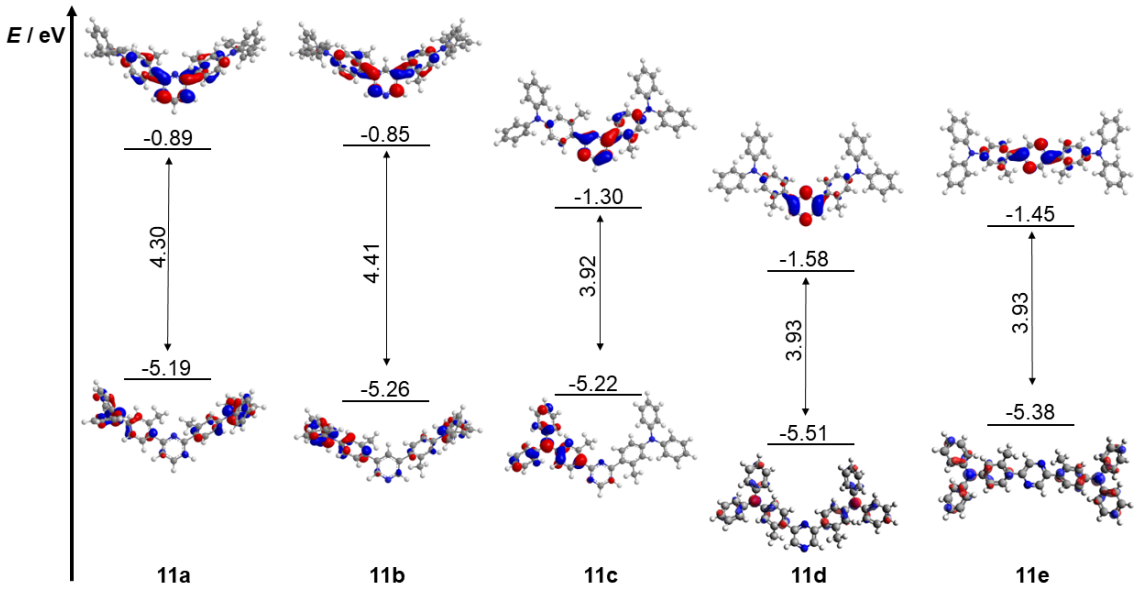


Abbildung 36: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **11** (Gaussian 09 PBE0/6-31G**, PCM-Lösungsmittel Toluol, Isoflächenwert = 0.04 a.u.) und berechnete HOMO- und LUMO-Energien einschließlich Energiedifferenzen. Für **11d** und **11e** ist das HOMO-1 abgebildet.

3.4.6 Fazit

Über die BLEBS-Sequenz konnten fünf neuartige Triphenylamin-(Di)azin-Chromophore in moderaten Ausbeuten dargestellt werden. Sie fluoreszieren sowohl im Festkörper, eingebettet in eine PMMA-Matrix als auch in Lösung. Es konnte gezeigt werden, dass durch Variation der Konstitution verschiedene Farbeindrücke erzielt werden können. Dabei weisen die Chromophore stets Emissionsfarben von dunkelblau bis himmelblau auf. Die Festkörperemission der Verbindung **11c** liegt besonders nah am Standardblaupunkt der EBU, wie anhand der CIE-Koordinaten festgestellt werden konnte. In Lösung können gute bis teilweise sehr gute Quantenausbeuten von bis zu 0.91 erreicht werden. Außerdem sind die Emissionen durch niedrige FWHM-Werte charakterisiert. Besonders zu erwähnen sind die Bandenbreiten unter 3000 cm^{-1}, die durch die Einbettung in die PMMA-Matrix erreicht werden können. Durch die dargestellten Verbindungen lassen sich, vor allem eingebettet in die Matrix, klare Farbeindrücke erzielen. Zudem weisen die neuartigen Chromophore eine positive Solvatochromie mit großen *Stokes*-Verschiebungen auf. Die längstwelligen Absorptionsbanden lassen sich mittels TD-DFT-Rechnungen gut reproduzieren und unterstützen den experimentell ermittelten CT-Charakter dieser Chromophore. Mit Hilfe von Tieftemperaturmessungen konnten die ΔE_{ST}-Werte experimentell abgeschätzt werden. Jedoch liegen die Werte mit 0.50 – 0.67 eV außerhalb des Bereichs, indem effizientes reverses Intersystem Crossing erfolgen kann. Für die Triphenylamin-(Di)azin-Chromophore konnten daher keine TADF-Eigenschaften nachgewiesen werden.

3.5 Triphenylamin-Pyridin-Chromophore I

3.5.1 Literaturübersicht

Triphenylamin-Pyridin-Chromophore sind zum Teil bereits in der Literatur beschrieben. Die Anwendung von Donor-Akzeptor-Systemen auf Pyridinbasis ist sehr vielfältig. Sie werden unter anderem als Fluoreszenzsensoren für ökotoxische Stoffe wie Pikrinsäure oder deren Derivate eingesetzt.[120] Außerdem werden Pyridine als Ankergruppen in Farbstoff-basierten Solarzellen (DSSCs)[121] oder als Lochtransportmaterialien für hocheffiziente Perowskit-Solarzellen verwendet.[122] Darüber hinaus finden sie Anwendung als Liganden für aggregationsinduzierte Phosphoreszenz verstärkte lumineszierende Platinkomplexe (Abbildung 37).[123]

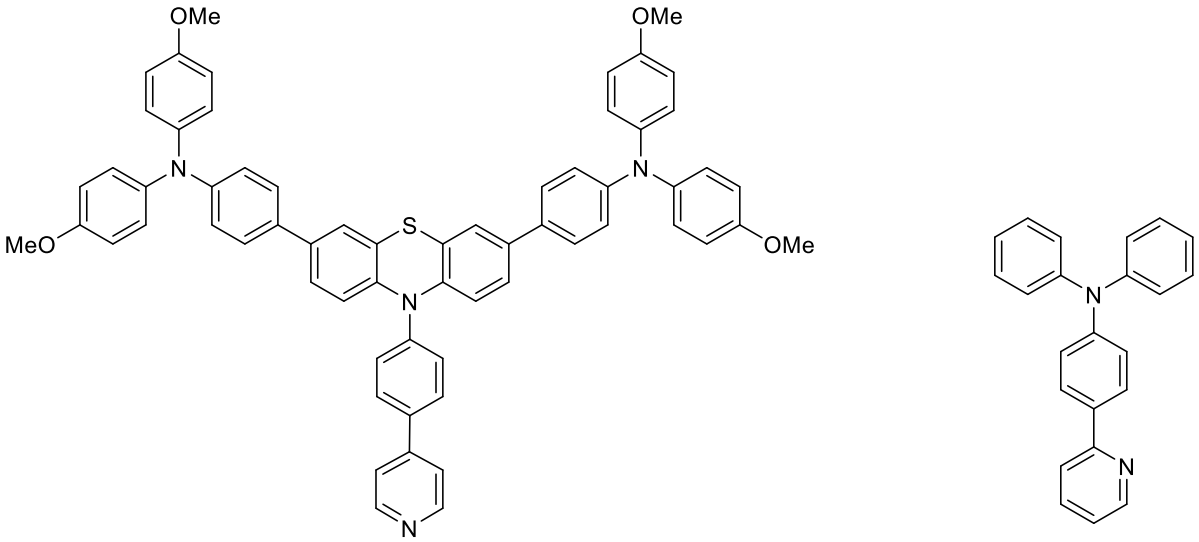


Abbildung 37: Donor-Akzeptor-Systeme mit Triphenylaminen und Pyridinen als Strukturmotive. Links für den Einsatz in Perowskit-Solarzellen und rechts als Ligand für lumineszierende Platinkomplexe.

In den letzten Jahren wurden Donor-Akzeptor-Systeme mit einem Triphenylamin-Donor und Pyridin-, Pyridazin- und Pyrimidin-Akzeptoren intensiv untersucht.[124,125] Dabei wurde auch die unterschiedliche Konjugationslänge und Art der Verbrückung genauer betrachtet. Der Triphenylamin Donor wurde zudem mit bis zu drei Akzeptoren substituiert. Bekannte Kreuzkupplungsreaktionen wie die *Suzuki*-, *Heck*- oder *Sonogashira*-Reaktion konnten erfolgreich zur Darstellung der Konjugate eingesetzt werden. Die Konjugate weisen interessante photophysikalische Eigenschaften auf. Es wurde festgestellt, dass durch die Einführung eines π-Linkers die Intensität des CT-Charakters zunahm. Dies gilt vor allem für einfache Donor-Akzeptor-Konjugate (Abbildung 38). Zudem wurde durch NMR-Studien belegt, dass eine Protonierung am Pyridin-Stickstoff erfolgt und den CT-Charakter der Verbindungen

erhöht. Eine genaue Einstellung des Verhältnisses von protonierter und unprotonierter Form resultierte zudem in einer Weißlichtemission.[126]

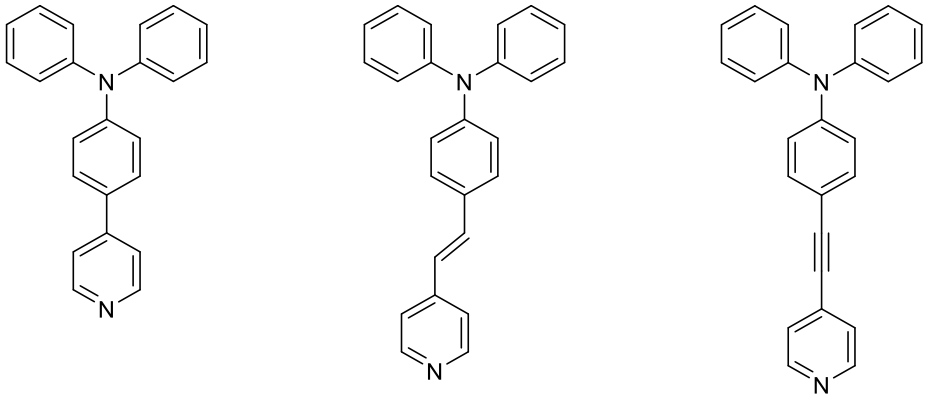


Abbildung 38: Donor-Akzeptor-Konjugate mit unterschiedlicher Konjugationslänge.

C_3-symmetrische Moleküle mit einem zentralen elektronenreichen Triphenylamin-Donor und peripheren elektronenziehenden (Di)azineinheiten, die über Ethinylenbrücken ligiert sind, wurden durch eine dreifache *Sonogashira*-Kreuzkupplung synthetisiert. Dabei wurde eine systematische Positionsvariation der Pyridin-, Pyrimidin- und Pyridazin-Peripherie-Akzeptoren zur Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durchgeführt. Die Konjugate zeigten eine ausgezeichnete Fluoreszenz, einschließlich positiver Solvatochromie und Steuerung der photophysikalischen Eigenschaften durch Protonierung.[125]

Auch TADF-Chromophore mit Triphenylaminen als Donor und Pyridinen als Akzeptor sind bereits literaturbekannt (Abbildung 39). Die Synthese des dargestellten Chromophors gelang über eine sequentielle Dreikomponenten-Kondensations-Cyclisierungs Sequenz in moderaten Ausbeuten. Der ΔE_{ST}-Wert beträgt lediglich 27 meV und resultiert aus einer Verdrillung von 79 ° zwischen Donor und Akzeptor. In einem OLED-Device konnte ein sehr guter EQE-Wert von 40 % erzielt werden.

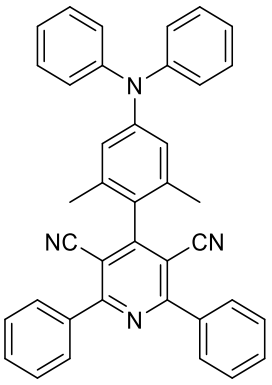
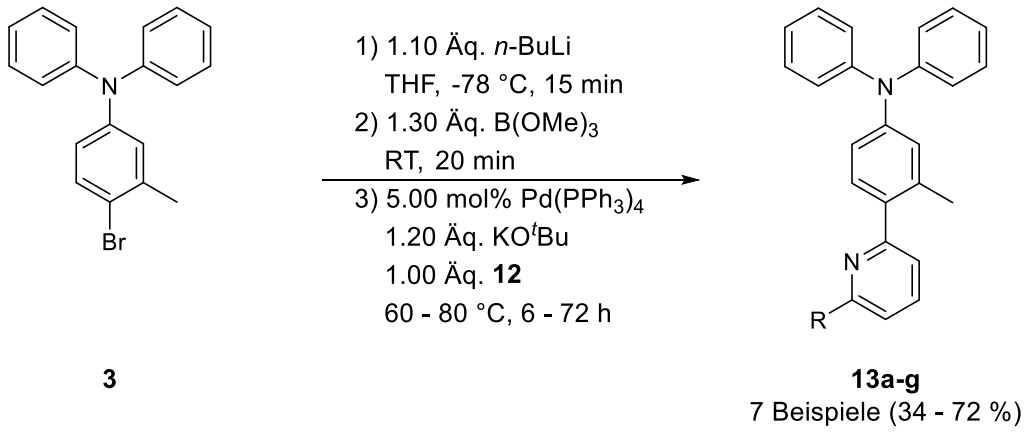


Abbildung 39: Literaturbekannter TADF-Chromophor TPAmPPC.[127]

3.5.2 Synthese

Triphenylamin-Pyridin-Chromophore zeigen in der Literatur oftmals interessante Eigenschaften. Daher wurden neuartige Chromophore im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls genauer untersucht. Dazu wurden zunächst über die BLEBS-Sequenz sieben verschieden substituierte Triphenylamin-Pyridin-Chromophore dargestellt. Ein Fokus wurde auf Substituenten mit einem induktiven Effekt gelegt, da aufgrund der fehlenden Delokalisierung in 2,6-disubstituierten Pyridinen mesomere Effekte nicht zum Tragen kommen. Ausgehend vom Triphenylamin-Donor **3** konnten unter den etablierten Reaktionsbedingungen der BLEBS-Sequenz nach 6 – 72 Stunden langem Rühren bei 60 – 80 °C die neuartigen Chromophore in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 21). Die Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur variierten dabei abhängig vom eingesetzten Pyridin-Akzeptor.



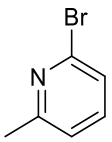
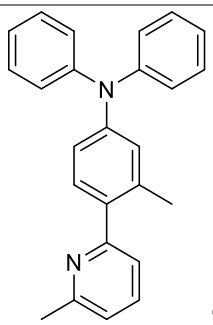
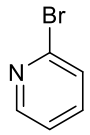
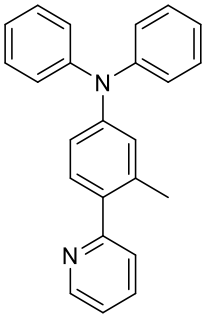
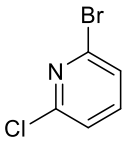
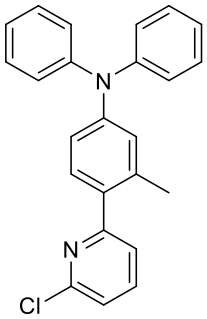
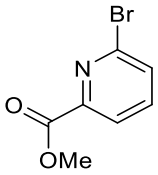
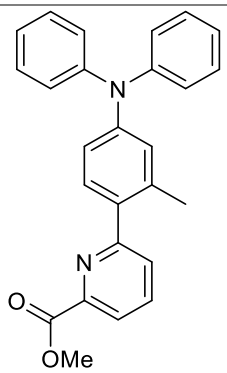
3

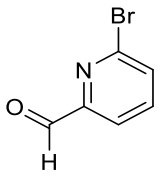
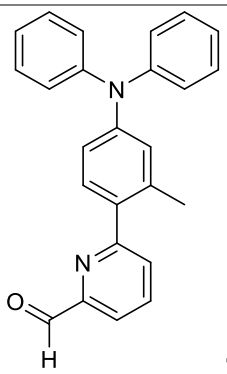
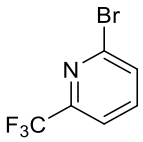
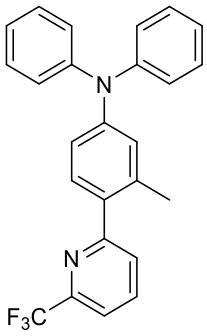
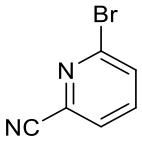
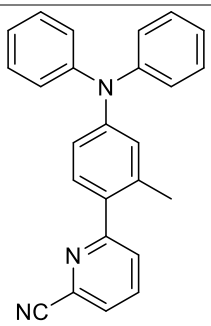
13a-g
7 Beispiele (34 - 72 %)

Schema 21: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **13**.

Alle Verbindungen wurden als Feststoffe erhalten. Die verwendeten Pyridin-Akzeptoren und dargestellten Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **13** sind in Tabelle 13 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **13**.

Eintrag	Pyridin	Triphenylamin-Pyridin-Chromophor	Ausbeute
1	 **12a**	 **13a**	34 %
2	 **12b**	 **13b**	37 %
3	 **12c**	 **13c**	43 %
4	 **12d**	 **13d**	72 %

5	 **12e**	 **13e**	71 %
6	 **12f**	 **13f**	40 %
7	 **12g**	 **13g**	55 %

3.5.3 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung wurden ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, sowie zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen. Das Molekül wurde zudem massenspektroskopisch und elementar analytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung repräsentativ an Verbindung **13a** vorgenommen (Abbildung 40).

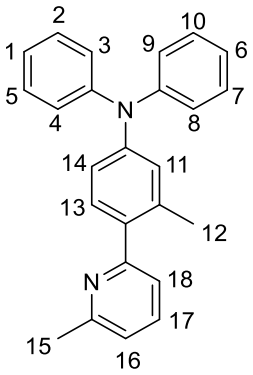


Abbildung 40: Lokantensatz der Protonen der Verbindung **13a**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 41). Diese konnten mithilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich bei δ2.13 liegt ein Singulett mit einem Integral von drei vor. Dieses kann den Protonen der Methylgruppe an Position 12 zugeordnet werden. Dazu leicht tieffeldverschoben zu δ2.53 liegt ein weiteres Singulett mit einem Integral von drei vor. Dieses kann aufgrund der Nähe zum Stickstoffatom und der damit verbundenen Entschirmung den Protonen der Methylgruppe an Position 15 zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich bei δ6.92 ist ein Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins zu erkennen. Die zugehörigen Kopplungskonstanten betragen ^{3}J = 8.3 Hz und ^{4}J = 2.4 Hz. Das Signal wird daher dem Proton an der Position 14 zugeordnet, das mit den Protonen der Positionen 11 und 15 koppeln kann. Nur leicht dazu tieffeldverschoben bei δ 6.96 ist ein Dublett mit einem Integral von eins und einer Kopplungskonstante von ^{4}J = 2.6 Hz vorhanden. Dieses Signal wird dem Proton an Position 11 zugeordnet. Das Triplett eines Tripletts bei δ7.04 kann den chemisch äquivalenten Protonen der Positionen 1 und 6 zugewiesen werden. Diese koppeln mit den weiteren Protonen des Phenylrings über eine ^{3}J-Kopplung (7.3 Hz) und eine ^{4}J-Kopplung (1.2 Hz). Das Multiplett bei δ 7.08 – 7.12 mit einem Integral von vier kann eben diesen Protonen der Positionen 3, 4, 8 und 9 zugeordnet werden. Bei δ7.16 liegt ein Dublett mit einem Integral von eins und einer Kopplungskonstante von ^{3}J = 8.3 Hz vor. Dieses Signal wird dem Proton der Position 13 zugeordnet, das eine ^{3}J-Kopplung mit dem Proton der Position 14 aufweist. Noch weiter tieffeldverschoben bei δ7.27 – 7.36 liegt ein Multiplett mit einem Integral von sechs vor. Dieses kann den chemisch äquivalenten Protonen der Positionen 2, 5, 7 und 10 sowie den

sich am Pyridin befindenden Protonen der Positionen 16 und 18 zugeordnet werden. Am weitesten tieffeldverschoben bei δ 7.71 liegt ein Triplett vor, das ein Integral von eins und eine Kopplungskonstante ^{3}J = 7.7 Hz aufweist. Dieses Signal kann dem Proton der Position 17 zugeordnet werden. Durch die *meta*-Position zum Pyridin-Stickstoff ist hier die Entschirmung folglich am stärksten.

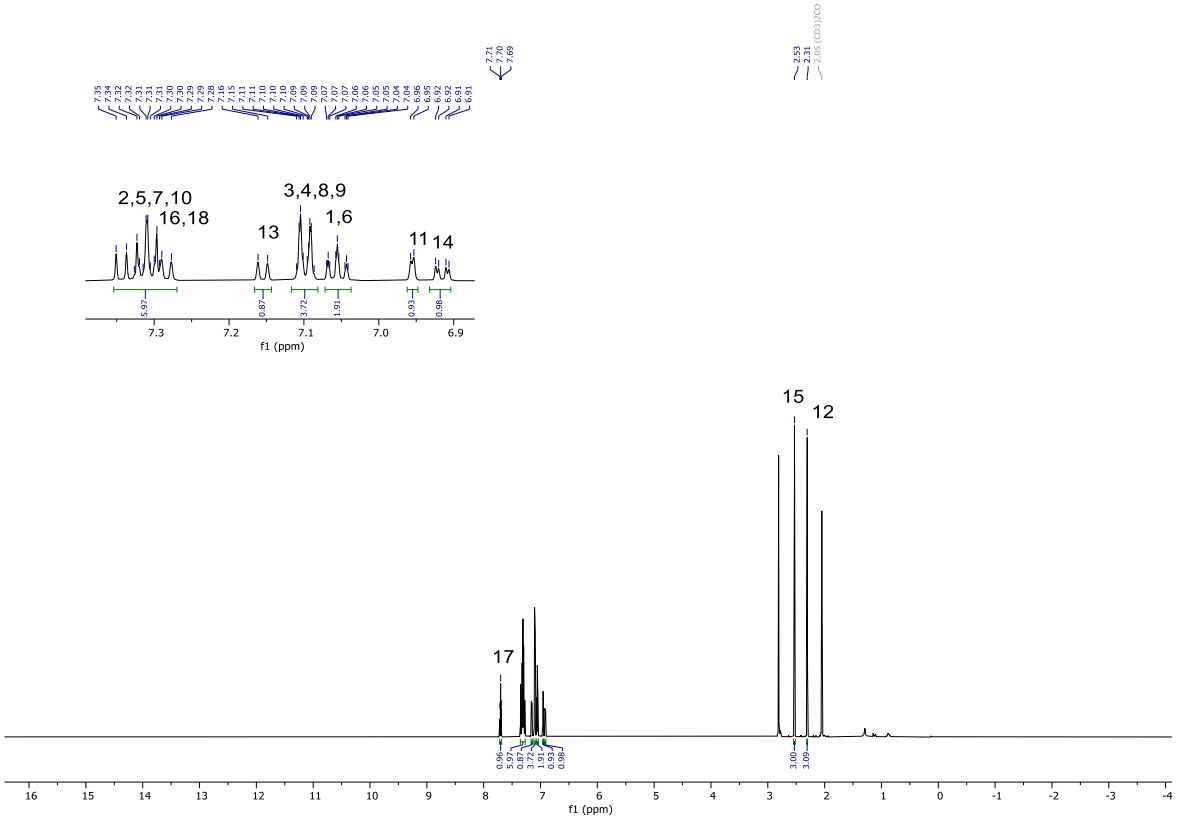


Abbildung 41: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **13a** aufgenommen in Aceton-d_6 auf einem 600 MHz Spektrometer bei 293 K.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum wird anhand des folgenden Lokantensatzes vorgenommen (Abbildung 42).

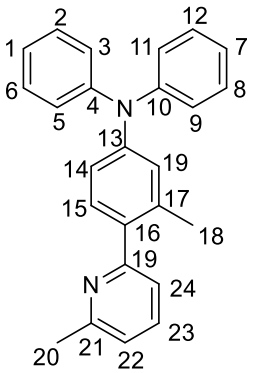


Abbildung 42: Lokantensatz der Kohlenstoffkerne der Verbindung **13a**.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist die erwarteten Signale auf (Abbildung 43). Die entsprechende Zuordnung erfolgte anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und dem 135-DEPT-Experiment. Das Signal bei δ 20.8 kann dem Kohlenstoffkern an der Position 18 zugeordnet werden. Im 135-DEPT-Spektrum kann im aliphatischen Bereich an dieser Stelle ein positives Signal verzeichnet werden. Leicht tieffeldverschoben aufgrund der Nähe zum Stickstoffkern und der damit verbundenen Entschirmung ist das Signal bei δ 24.6 dem Kohlenstoffkern der Methylgruppe an Position 21 zuzuordnen. Im aromatischen Bereich bei δ 121.4 und 121.5 liegen die Signale zweier Kohlenstoffkerne, die im 135-DEPT-Experiment ein positives Signal erzeugen. Aus der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie geht hervor, dass diese Signale den Kohlenstoffkernen an den Positionen 25 und 23 zugeordnet werden können. Weiterhin liegt ein tertiärer Kohlenstoffkern bei δ 121.8 vor, der der Position 19 zugewiesen werden kann. Bei δ 123.9 kann im 135-DEPT-Experiment ein positives Signal beobachtet werden, das den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 1 und 7 zugeordnet werden kann. Das Signal bei δ 125.2 weist eine hohe Intensität auf und erzeugt ein positives Signal im 135-DEPT-Experiment. Es kann den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 3, 5, 9 und 11 zugeordnet werden. Außerdem liegt ein tertiärer Kohlenstoffkern bei δ 126.4 vor, der mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie dem Kohlenstoffkern der Position 14 zugewiesen werden kann. Darauf folgt ein intensives Signal bei δ 130.2 das den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen der Positionen 2, 6, 8 und 12 zugeordnet werden kann. Bei δ 131.7 ist ein weiteres Signal zu erkennen, das dem Kohlenstoffkern an der Position 15 zugeordnet werden kann. Es folgt ein quartärer Kohlenstoffkern bei δ 136.2, der der Position 16 zuzuordnen ist. Leicht tieffeld dazu verschoben bei δ 137.3 kann das Signal dem Kohlenstoffkern an der Position 24 zugeordnet werden. Es folgen weitere quartäre Kohlenstoffkerne, deren Signale aufgrund der Nähe zu Stickstoffkernen stärker entschirmt werden. Die Signale bei δ 138.1, 148.5, 148.7 sind den Kohlenstoffkernen an den Positionen 17, 13, 4 und 10 zuzuordnen. Noch stärker tieffeldverschoben folgen bei δ 158.1 und 159.7 die Signale der Kohlenstoffkerne an den Positionen 20 und 22.

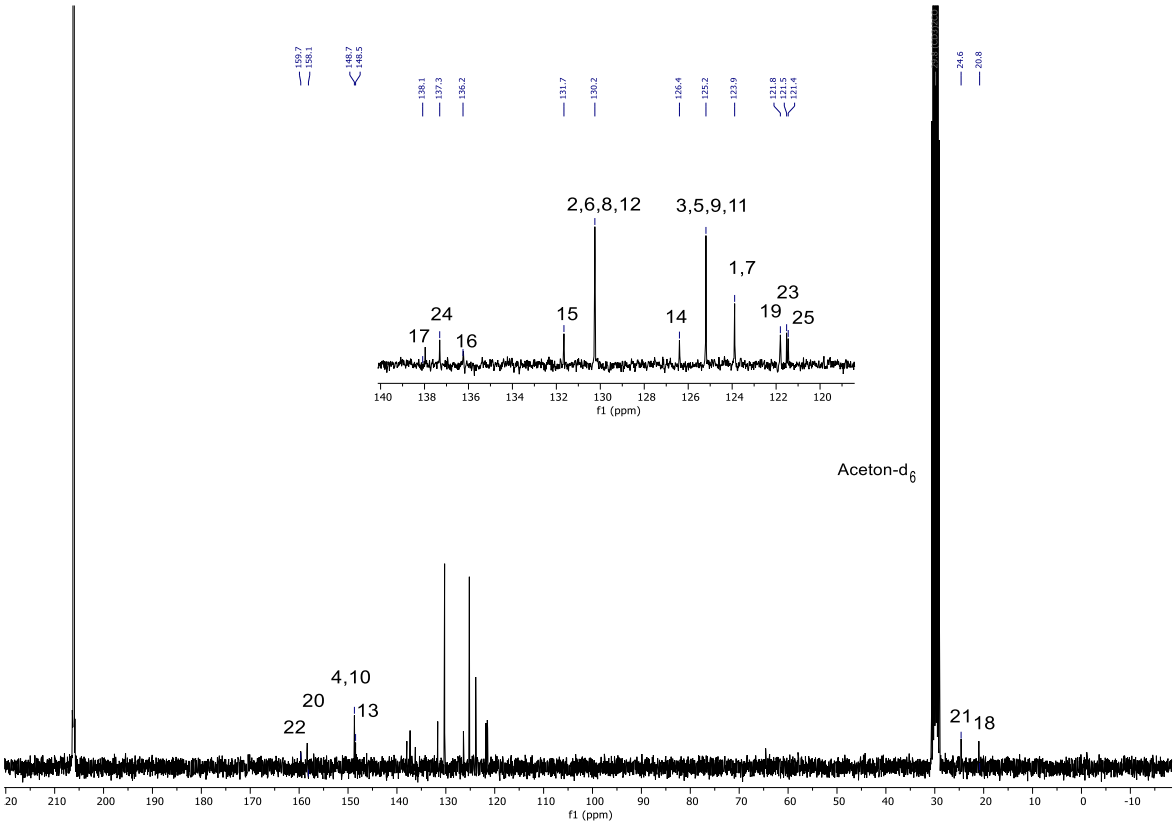


Abbildung 43: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **13a** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 151 MHz und 293 K.

3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften

3.5.4.1 Festkörperemission

Alle Verbindungen fluoreszieren augenscheinlich unter Bestrahlung mit UV-Licht. Daher wurden die Festkörperemissionsspektren dieser Verbindungen aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 44 dargestellt.

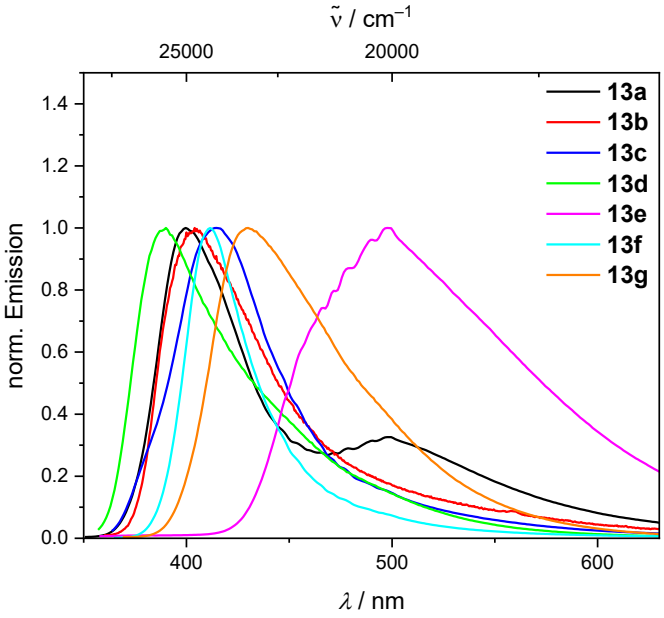


Abbildung 44: Emissionsspektren der Verbindungen **13** im Festkörper. *T* = 293 K.

Die Emissionsmaxima der Verbindungen **13** liegen in einem Bereich von 390 bis 495 nm (Tabelle 14), und erwartungsgemäß hängt die Emissionsfarbe von den elektronischen Eigenschaften des Substituenten R in den Donor-Akzeptor-Konjugaten **13** ab. Für die Verbindung **13a** mit einer elektronenschiebenden Methylgruppe ist die Emission (400 nm) hypsochrom zur wasserstoffsubstituierten Verbindung **13b** (404 nm) verschoben. Für alle elektronenziehenden Substituenten, mit Ausnahme des Esterderivats **13d** (390 nm), sind die Emissionsmaxima bathochrom verschoben. Für die Verbindung **13a** wird eine zusätzliche Schulter bei 500 nm gefunden, die möglicherweise von einem anderen Konformer herrührt. Aldehyd **13e** weist eine stark bathochrom verschobene breite Emissionsbande (495 nm) auf. Dies kann auf das Vorliegen eines Excimers hindeuten und wurde im Folgenden noch intensiver untersucht. Die Quantenausbeuten reichen von 0.03 (**13d**) bis 0.85 (**13b**). Schwache elektronenschiebende oder -ziehende Substituenten, wie bei den Verbindungen **13a** und **13c**, bewirken eine Abnahme der Quantenausbeute auf 0.13 bzw. 0.30. Bei stark elektronenziehenden mesomeren Substituenten sinkt die Quantenausbeute weiter auf 0.03. Im Gegensatz dazu weist die trifluormethylsubstituierte Verbindung **13f** eine moderate Quantenausbeute von 0.24 auf (Tabelle 14). Für die Verbindung **13e** liegt nur eine geringe

Quantenausbeute von 0.06 vor, was die Annahme des Vorliegens eines Excimers stützt.[128,129] Die Quantenausbeuten sind besonders niedrig für mesomere elektronenziehende Substituenten, von denen erwartet werden kann, dass sie zur Polarität und Polarisierbarkeit der Chromophore im angeregten Zustand beitragen.

Eine weitere Charakterisierung der Emissionen erfolgte über die FWHM-Werte. Im Allgemeinen sind die Emissionsbanden recht schmal mit Bandenbreiten von 2141 (**13f**) bis 3759 cm^{-1} (**13g**). Insbesondere bei den Verbindungen **13a** und **13f** mit FWHM-Werten von 2925 bzw. 2141 cm^{-1} liegen sehr klare Farbeindrücke der Emission vor.

Die CIE-Koordinaten beschreiben die Emissionsfarben qualitativ als tiefblau für fast alle Verbindungen **13** (Abbildung 45, Tabelle 14). Der Verbindung **13e** wird ein grünlicher Farbeindruck zugeordnet.

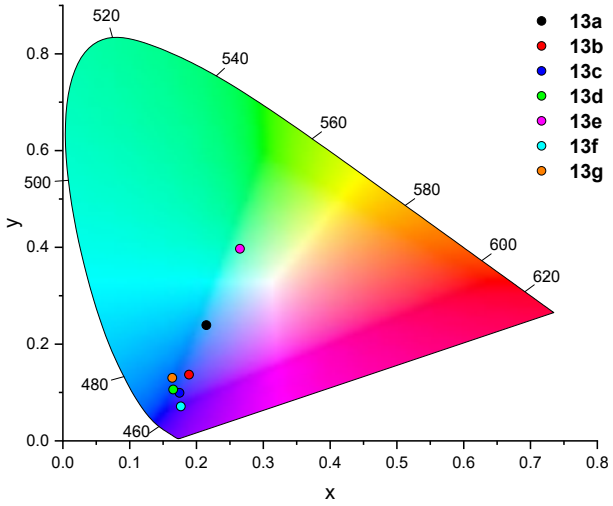


Abbildung 45: CIE-Diagramm der Festkörperemission der Verbindungen **13**.

Tabelle 14: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **13** im Festkörper.

Verbindung	λ_{em} (Φ_{PL})	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
13a	400 (0.13)	2925 (0.36)	0.215, 0.239
13b	404 (0.85)	3443 (0.43)	0.189, 0.137
13c	415 (0.30)	3234 (0.40)	0.174, 0.099
13d	390 (0.03)	3751 (0.47)	0.165, 0.106
13e	495 (0.06)	4728 (0.58)	0.265, 0.397
13f	412 (0.24)	2141 (0.27)	0.176, 0.071
13g	430 (0.06)	3759 (0.47)	0.164, 0.130

Weiterhin wurden die Lumineszenzlebensdauern und die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten im festen Zustand bestimmt (Abbildung 46, Tabelle 15). Die längste Lebensdauer in der Reihe wird für die am stärksten bathochrom verschobene Emissionsbande des Aldehyds **13e** gefunden (21.92 ns). Die niedrige Quantenausbeute und die lange Lebensdauer deuten in diesem Fall auf die Bildung eines Excimers hin, von dem bekannt ist, dass es nicht-strahlende Zerfallswege des angeregten Zustands eröffnet.[128–130] Im festen Zustand könnten dipolare Wechselwirkungen die Bildung von Excimeren aufgrund der räumlichen Nähe benachbarter Moleküle begünstigen und dadurch zu niedrigen Quantenausbeuten bei höheren Lebensdauern führen. Darüber hinaus wird auch eine lange Lumineszenzlebensdauer von 6.08 ns für die cyanosubstituierte Verbindung **13g** gefunden, die das zweitstärkste bathochrom verschobene Emissionsmaximum aufweist. Die anderen Lebensdauern liegen in einem Bereich von 0.58 (**13a**) bis 1.78 ns (**13c**). Die strahlenden k_r und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} geben weitere Aufschlüsse über die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen **13**. Bei fast allen Verbindungen wird der S_1-Zustand durch nicht-strahlende Prozesse schneller entleert als durch strahlende Prozesse. Die einzige Ausnahme bildet Verbindung **13e**, deren strahlende Ratenkonstante sich um eine Größenordnung von der nicht-strahlenden Ratenkonstante unterscheidet. Für die Verbindungen **13c** und **13f** sind beide Ratenkonstanten kompetitiv in derselben Größenordnung, allerdings ist k_{nr} doppelt (**13c**) bzw. fast dreimal so groß (**13f**) wie k_r. Bei den anderen Verbindungen liegt ein Unterschied einer Größenordnung vor. Dennoch liegen mit Ausnahme von Verbindung **13d** hohe strahlende Ratenkonstanten im Bereich von 10^7 – 10^8 s^{-1} vor (Tabelle 15). Die niedrigste strahlende Ratenkonstante weist derweil der Aldehyd **13e** auf ($1.74 \cdot 10^6$ s^{-1}).

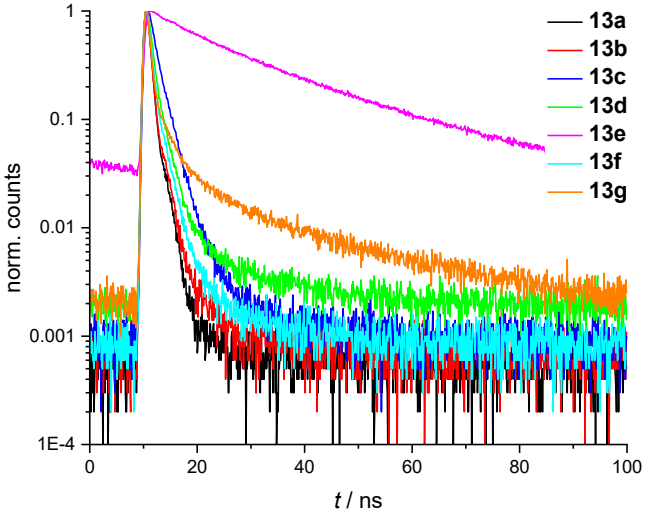


Abbildung 46: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **13** im Festkörper.

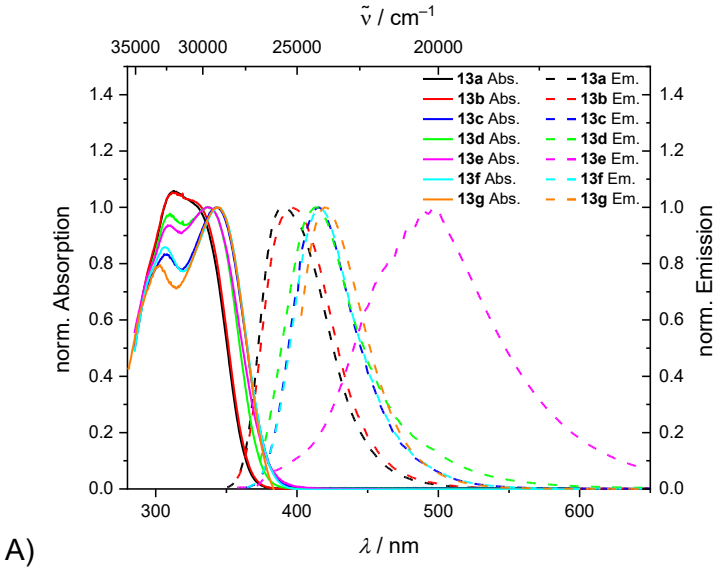
Tabelle 15: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **13** im Festkörper.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
13a	0.13	0.58	$2.24 \cdot 10^8$	$1.50 \cdot 10^9$
13b	0.85	0.64	$1.33 \cdot 10^9$	$2.34 \cdot 10^8$
13c	0.30	1.78	$1.69 \cdot 10^8$	$3.39 \cdot 10^8$
13d	0.03	1.66	$1.81 \cdot 10^7$	$5.84 \cdot 10^8$
13e	0.06	21.98	$2.74 \cdot 10^6$	$4.29 \cdot 10^7$
13f	0.24	0.98	$2.45 \cdot 10^8$	$7.76 \cdot 10^8$
13g	0.06	6.08	$9.87 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.5.4.2 Emission in Lösung

Alle Verbindungen lumineszieren blau in Lösung, einige teils recht intensiv. Daher wurden die elektronischen Eigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht (Abbildung 47).



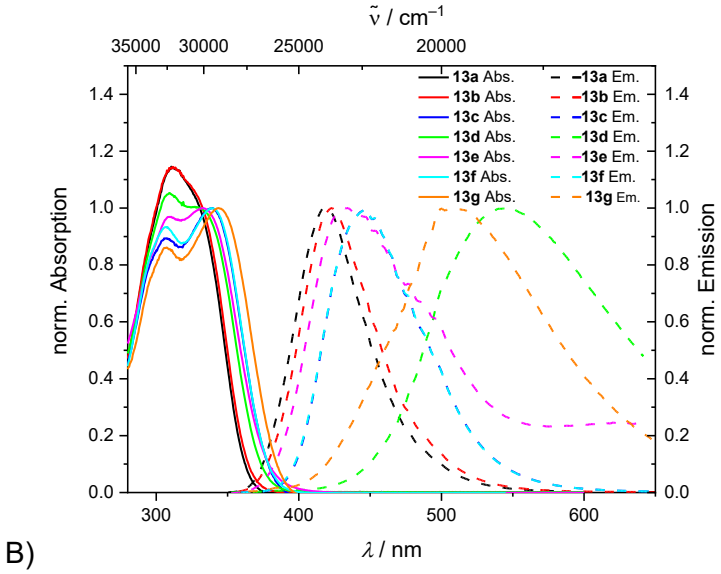


Abbildung 47: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **13** A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**13**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Absorptionsspektren in Toluol weisen je nach Substituent R unterschiedliche Eigenschaften auf, allerdings in einem relativ engen Bereich (Abbildung 47A). Für die Verbindungen **13a** und **13b** wurde ein Absorptionsmaximum bei 313 nm und 312 nm mit einem Extinktionskoeffizienten ε von 40700 und 74100 M^{-1} cm^{-1} gefunden. Eine zusätzliche Schulter bei niedrigerer Energie (330 bzw. 333 nm) mit etwas niedrigeren Extinktionskoeffizienten ε von

38300 und 70400 M^{-1} cm^{-1} wird zusätzlich beobachtet. Die Verbindungen **13c-g** weisen zwei deutlich getrennte Absorptionsmaxima auf. Die Maxima bei niedrigerer Energie mit Extinktionskoeffizienten ε zwischen 17600 und 78300 M^{-1} cm^{-1} sind für die Verbindungen **13c**, **13f** und **13g** bathochrom verschoben (343, 345 und 343 nm), verglichen mit dem Maximum bei niedrigerer Energie für die Verbindungen **13d** und **13e** (335 und 337 nm). Die Absorptionsbanden mit höherer Energie werden mit Extinktionskoeffizienten ε in einem Bereich von 13900 bis 78300 M^{-1} cm^{-1} gefunden (Tabelle 16).

Die Emissionsspektren in Toluol zeigen eine stärkere Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Alle Verbindungen weisen große *Stokes*-Verschiebungen im Bereich von 4700 bis 9600 cm^{-1} auf (Tabelle 16). Die Emissionsbanden der Verbindungen **13a** (390 nm) und **13b** (396 nm) sind im Vergleich zu **13c-g** (416, 413, 498, 417 und 420 nm) hypsochrom verschoben, wobei die hypsochrome Verschiebung der Emissionsbande von Verbindung **13a** gegenüber Verbindung **13b** auf die elektronenschiebenden Eigenschaften der Methylgruppe zurückzuführen ist. Insbesondere bei Verbindung **13e** (498 nm) ist die Emission stark rotverschoben. Die Quantenausbeuten sind für fast alle Verbindungen recht hoch (0.49 – 0.78), außer für den Methylester **13d** (0.15) und den Aldehyd **13e** (0.04). Der Carbonyl-Substituent führt zu einer drastischen Verringerung der Quantenausbeute, was auf die vollständige Ladungstrennung zwischen Donor- und Akzeptorteil zurückzuführen ist (Abbildung 59).

Die Emissionsbanden dieser Triphenylamin-Pyridin-Chromophore sind für die Verbindungen **13c**, **13f** und **13g** schmal mit FWHM-Werten unter 3000 cm^{-1} (2934, 2920 und 2876 cm^{-1}). Durch diese kann ein klarer Farbeindruck erzielt werden. Die Carbonylsubstituenten führen zu deutlich breiteren Emissionsbanden von 3365 bzw. 4466 cm^{-1}. In Toluol liegen für alle Verbindungen tiefblaue bis himmelblaue Farbeindrücke vor (Abbildung 48A). Qualitativ werden diese durch die CIE-Koordinaten beschrieben. Die y-Koordinaten der Verbindungen sind mit Ausnahme von Verbindung **13e** kleiner als 0.06, was charkateristisch für ein tiefblau ist.

Die Absorptionsspektren der Verbindungen **13a** und **13b** in Dichlormethan zeigen ein Absorptionsmaximum bei 312 nm (29000 und 27300 M^{-1} cm^{-1}) mit einer zusätzlichen Schulter bei 330 nm mit etwas niedrigeren Extinktionskoeffizienten ε von 25400 und 23500 M^{-1} cm^{-1} (Abbildung 47B, Tabelle 16). Für die Verbindungen **13c-g** werden zwei deutlich getrennte Absorptionsmaxima beobachtet. Die Maxima bei höherer Energie mit Extinktionskoeffizienten ε im Bereich von 17800 bis 50300 M^{-1} cm^{-1} sind unabhängig vom Substituenten und der Polarität des Lösungsmittels. Die Absorptionsspektren bei niedriger Energie sind im Vergleich zu den Spektren in Toluol leicht hypsochrom verschoben und reichen von 330 (**13d**) bis

343 nm (**13g**). Die Extinktionskoeffizienten ε sind niedriger als in Toluol und reichen von 20400 bis 53100 M^{-1} cm^{-1}.

Die Emissionsmaxima hängen stark von der Polarität des Lösungsmittels ab und sind im Vergleich zu Toluol bathochrom verschoben. Dies deutet bereits auf einen polaren Charakter des ersten angeregten Zustands hin. Auch die *Stokes*-Verschiebungen sind erhöht und reichen von 4800 bis 12000 cm^{-1}. Die am stärksten bathochrom verschobenen Maxima werden für den Methylester **13d** und das Cyano-Derivat **13g** gefunden, was auf stark stabilisierte angeregte Zustände hinweist. Im Gegensatz dazu zeigt der Aldehyd **13e** in Dichlormethan eine doppelte Emission mit einem Maximum bei 428 nm und einem Maximum geringerer Intensität bei 650 nm. Daher wird der Aldehyd **13e** in einer Solvatochromiestudie weiter untersucht (s. Kapitel 3.5.4.2.2). Die Quantenausbeuten der Verbindungen **13d**, **13e** und **13g** sind recht gering und liegen zwischen 0.01 und 0.05. Für das Chlorderivat **13c** (0.92) und den Trifluormethyl-Farbstoff **13f** (0.92) können jedoch Quantenausbeuten nahe Eins berichtet werden. Auch die Quantenausbeuten der methyl- und protonensubstituierten Verbindungen sind relativ hoch (**13a**: 0.68 und **13b**: 0.79).

In Dichlormethan steigen die FWHM-Werte auf 3263 – 5037 cm^{-1} (**13a**, **13b**), was den Ladungstransfercharakter des angeregten Zustands unterstreicht. Die CIE-Koordinaten beschreiben weiterhin qualitativ blaue Farbeindrücke mit Ausnahme der Verbindungen **13d** und **13g** (Abbildung 48B). Für die Verbindungen **13a** und **13b** liegen die CIE-Koordinaten nahe dem von der Europäischen Rundfunkunion (EBU) empfohlenen Standardblaupunkt (0.15, 0.06).[96]

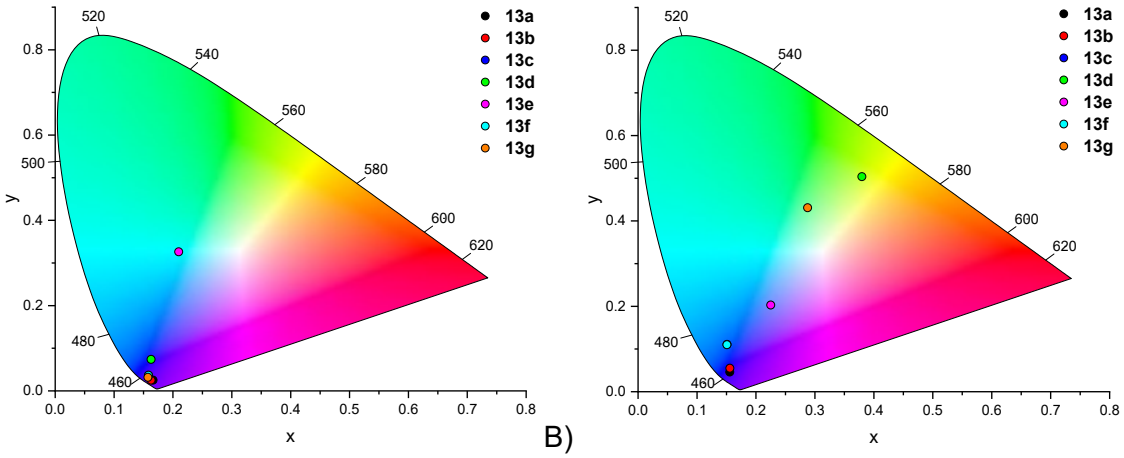


Abbildung 48: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **13** A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 16: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **13** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	**$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})**	**$\lambda_{max,em}$ / nm (Φ_{PL})**	**Stokes Verschiebung / $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
13a	330sh (38300) 313 (40670)	390 (0.54)	4700	3342 (0.42)	0.166, 0.025
13b	333sh (70400) 312 (74100)	396 (0.49)	4800	3406 (0.43)	0.163, 0.025
13c	343 (67000) 307 (56100)	416 (0.78)	5100	2934 (0.36)	0.159, 0.036
13d	335 (33500) 310 (32700)	413 (0.15)	5600	3365 (0.42)	0.163, 0.074
13e	337 (30200) 309 (28300)	498 (0.04)	9600	4466 (0.56)	0.210, 0.326
13f	345 (78300) 307 (67300)	417 (0.75)	5000	2920 (0.36)	0.158, 0.037
13g	343 (17600) 307 (13900)	420 (0.54)	5300	2876 (0.36)	0.157, 0.032
In Dichlormethan					
13a	330sh (25400) 312 (29000)	418 (0.68)	6400	3263 (0.40)	0.156, 0.046
13b	333sh (23500) 312 (27300)	423 (0.79)	6400	3282 (0.41)	0.156, 0.055
13c	339 (25900) 306 (23300)	447 (0.92)	7100	3761 (0.46)	0.151, 0.111
13d	330 (20400) 309 (21500)	546 (0.03)	12000	4824 (0.60)	0.380, 0.504
13e	333 (51900) 309 (50300)	428 (0.01)	6700	5037 (0.62)	0.225, 0.203
13f	338 (53100) 307 (49700)	448 (0.92)	7300	3761 (0.46)	0.151, 0.110
13g	343 (20600) 307 (17800)	510 (0.05)	9500	4692 (0.58)	0.288, 0.431

Die Lumineszenzlebensdauern geben weiteren Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften. Sie liegen sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan in dem normalen Bereich für organische Chromophore.[85] Zudem liegen jeweils monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 49). In Toluol betragen die Lebensdauern 1.13 – 6.82 ns. Die Carbonyl-Substitution führt bei den Verbindungen **13d** und **13e** zu verlängerten Lebensdauern (**13d**: 5.73 ns, **13e**:

6.82 ns). Die strahlenden (k_r) und nicht-strahlenden (k_{nr}) Ratenkonstanten sind hoch und liegen für die meisten Verbindungen in derselben Größenordnung (Tabelle 17). Davon ausgenommen sind die Verbindungen **13d** und **13e**. Für die Verbindungen **13a** und **13g** ist k_r nur etwas höher als k_{nr}, aber für die Verbindungen **13c** und **13f** ist k_r bis zu 3,5-mal höher als k_{nr}. Die höchste strahlende Ratenkonstante wird für Verbindung **13a** ($4.78 \cdot 10^8$ s^{-1}) beobachtet.

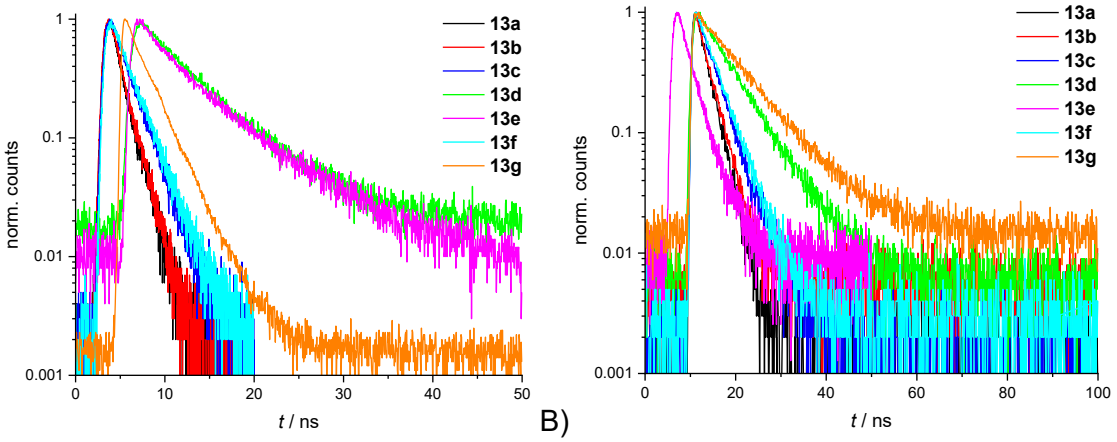


Abbildung 49: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **13** A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $c = 10^{-6}$ M, $T = 293$ K.

Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels und bathochrom verschobenen Emissionsbanden verlängern sich die Lumineszenzlebensdauern. Die einzige Ausnahme ist der Aldehyd **13e**, bei dem die Emission hypsochrom verschoben ist und die Lumineszenzlebensdauer verkürzt ist. Die Lumineszenzlebensdauern liegen dennoch in einem für organische Chromophore typischen Bereich und reichen von 2.34 (**13a**) bis 8.88 ns (**13g**).[85] Außer für die Farbstoffe **13d**, **13e** und **13g** ist k_r eine Ordnung höher als k_{nr}. Die höchste strahlende Ratenkonstante wird für Verbindung **13b** ermittelt ($2.95 \cdot 10^8$ s^{-1}). Bei den carbonylsubstituierten Verbindungen **13d** und **13e** unterscheiden sich k_r und k_{nr} um zwei Größenordnungen, was sich in sehr geringen Quantenausbeuten niederschlägt (Tabelle 17).

Tabelle 17: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **13** in Toluol und Dichlormethan.

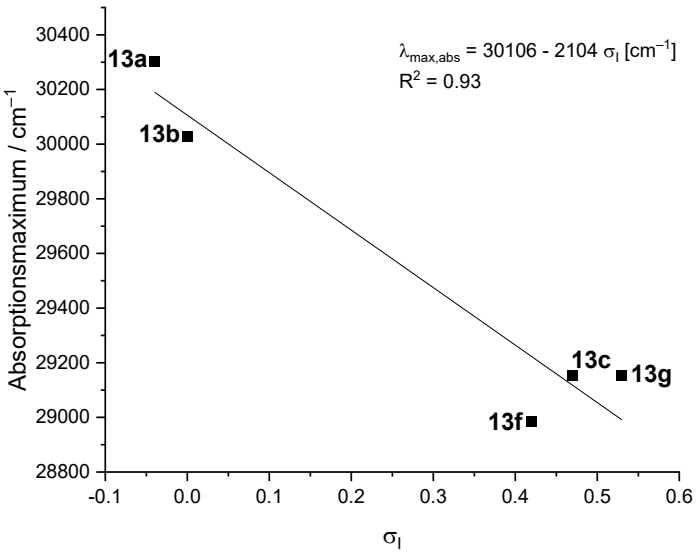
Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
13a	0.54	1.13	$4.78 \cdot 10^8$	$4.07 \cdot 10^8$
13b	0.49	1.19	$4.12 \cdot 10^8$	$4.29 \cdot 10^8$
13c	0.78	1.85	$4.22 \cdot 10^8$	$1.19 \cdot 10^8$
13d	0.15	5.73	$2.62 \cdot 10^7$	$1.48 \cdot 10^8$
13e	0.04	6.82	$5.87 \cdot 10^6$	$1.41 \cdot 10^8$
13f	0.75	2.08	$3.61 \cdot 10^8$	$1.20 \cdot 10^8$
13g	0.54	2.34	$2.31 \cdot 10^8$	$1.97 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
13a	0.68	2.34	$2.91 \cdot 10^8$	$1.37 \cdot 10^8$
13b	0.79	2.68	$2.95 \cdot 10^8$	$7.84 \cdot 10^7$
13c	0.92	3.68	$2.50 \cdot 10^8$	$2.17 \cdot 10^7$
13d	0.03	6.73	$4.46 \cdot 10^6$	$1.44 \cdot 10^8$
13e	0.01	2.90	$3.45 \cdot 10^6$	$3.41 \cdot 10^8$
13f	0.92	3.87	$2.38 \cdot 10^8$	$2.07 \cdot 10^7$
13g	0.05	8.88	$5.63 \cdot 10^6$	$1.07 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

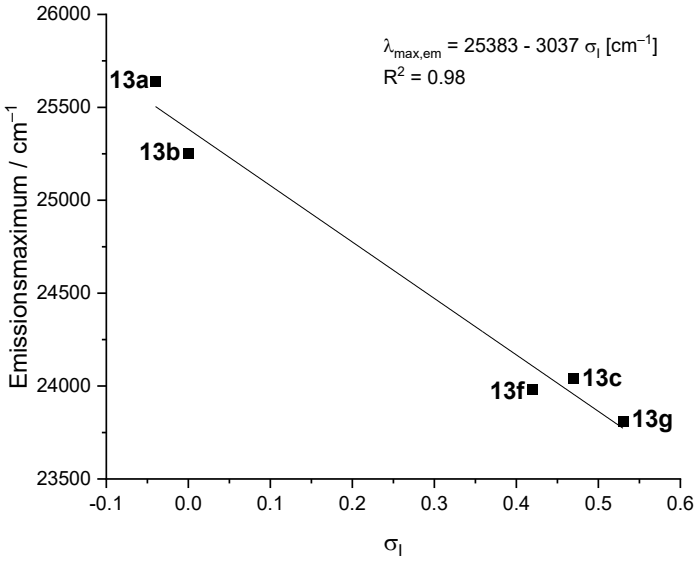
3.5.4.2.1 *Hammett* Korrelation

Zur Ermittlung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden die längstwelligen Absorptionsmaxima gegen die Hammett-Taft-Substituentenparameter aufgetragen.[131] Die Carbonylderivate **13d** und **13e** wurden aufgrund der Beteiligung von n-π^* Übergängen von der Korrelationsanalyse ausgenommen. Aufgrund einer begrenzten Anzahl von Daten sind die ermittelten Korrelationen nur eine grobe Schätzung. Eine sehr gute Korrelation wird für den Parameter σ_I (R^2 = 0.93) festgestellt (Abbildung 50A). Darüber hinaus zeigt auch der Parameter σ_m eine gute Korrelation mit einem Bestimmtheitsmaß von R^2 = 0.92. Zudem ist es erwähnenswert, dass die Korrelationen mit σ_p, σ_{p+}, σ_{p-}, σ_{R+} und σ_{R-} vollständig ausfallen.

Mit dem längstwelligen Emissionsmaximum wurde ebenfalls so verfahren (Abbildung 50B). Es wird eine sehr gute Korrelation mit σ_I und σ_m festgestellt (R^2 = 0.98). Dies zeigt, dass die Substituenten die photophysikalischen Eigenschaften stark beeinflussen. Die untersuchte Struktur-Eigenschafts-Beziehung ermöglicht ein rationales Design von Chromophoren.



A)



B)

Abbildung 50: A) *Hammett*-Korrelation der Absorptionsmaxima der Verbindungen **13** gegen σ_I (aufgenommen in Toluol, T = 293 K, c(**13**) = 10^{-5} M). B) *Hammett*-Korrelation der Emissionsmaxima der Verbindungen **13** gegen σ_I (aufgenommen in Toluol, T = 293 K, c(**13**) = 10^{-5} M).

3.5.4.2.2 Solvatochromie

Die Verbindung **13e** zeigt ein besonderes solvatochromes Verhalten und wird daher in einer Solvatochromiestudie untersucht (Abbildung 51).



Abbildung 51: Emission der Verbindung **13e** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, Benzol, 1,4-Dioxan, THF, Ethylacetat, Dichlormethan. λ_{exc} = 365 nm, c(**13e**) = 10^{-4} M).

Wie bereits gezeigt, wird in Dichlormethan ein zweites Emissionsmaximum bei höherer Energie und höherer Intensität gefunden. Daher wurde die Emission in sieben Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität untersucht. Wie aus den Spektren ersichtlich ist, tritt bereits in THF und Ethylacetat ein zweites Emissionsmaximum mit höherer Energie und geringerer Intensität auf (Abbildung 52). Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ändern sich die Emissionsintensitäten. In Dichlormethan ist das niedrigere Energiemaximum weniger intensiv als das höhere Energiemaximum, und es entsteht eine blaue Emissionsfarbe. Das Maximum niedrigerer Energie kann in diesem Fall einem verdrillten intramolekularen Ladungstransferzustand (TICT) zugeordnet werden.[132] Bei photonischer Anregung gleicht sich der LE-Zustand rasch mit einem intramolekularen verdrillten Ladungstransferzustand niedrigerer Energie aus.[133] Dies führt häufig zu einer doppelten Emission, wobei die hochenergetische Bande von der Relaxation des LE-Zustands (428 nm) und die niederenergetische Bande von der Relaxation des TICT-Zustands (650 nm) herrührt. In THF und Ethylacetat dominiert die strahlende Relaxation des CT-Zustands und scheint daher intensiver zu sein. In Dichlormethan ist der CT-Zustand stärker stabilisiert als in THF und Ethylacetat und erscheint daher bathochrom verschoben. Der LE-Zustand verschiebt sich hypsochrom und zusätzlich hyperchrom. Dies ist auch beim Wechsel von THF zu Ethylacetat zu beobachten, jedoch weniger ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass der LE-Zustand in seiner Energie weniger von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst wird. Die Auftragung der längstwelligen Emissionsmaxima von **13e** gegen die E_T(30)-Werte ergibt eine angemessene lineare Korrelation (R^2 = 0.91) (Abbildung 53). Dies deutet auf das Fehlen spezifischer Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Fluorophor hin und spricht für das Vorhandensein einer positiven Emissionssolvatochromie.[134] Darüber hinaus wurden die

Extinktionskoeffizienten, *Stokes*-Verschiebungen, Quantenausbeuten, Lumineszenz-Lebensdauern sowie strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten bestimmt (Tabelle 18).

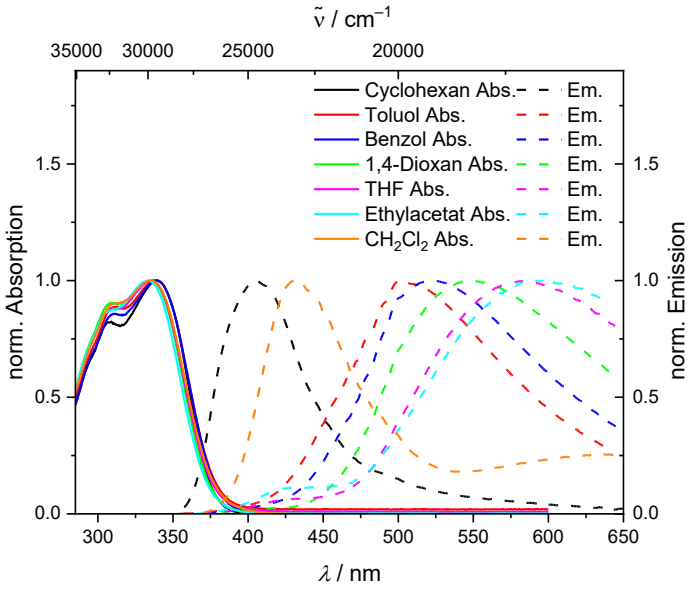


Abbildung 52: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der Verbindung **13e** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (aufgenommen bei T = 293 K, c(**13e**) = 10^{-5} M für Absorptionsspektren und c(**13e**) = 10^{-6} M für Emissionsspektren, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$).

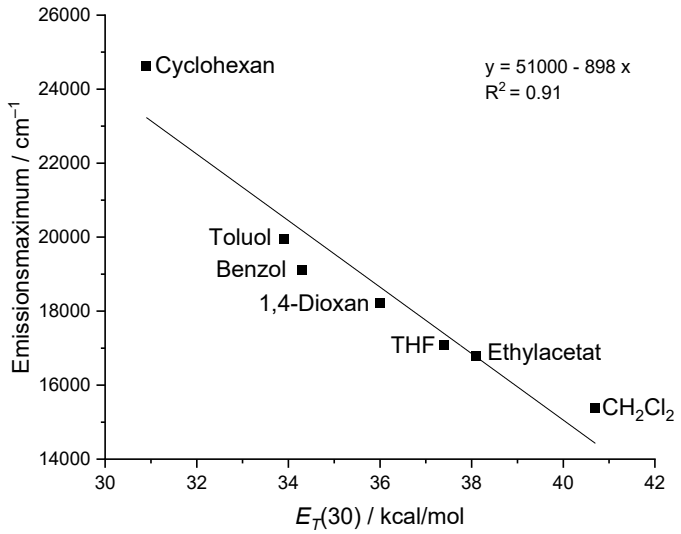


Abbildung 53: Korrelation der längstwelligen Emissionsmaxima mit E_T(30) Werten der Verbindungen **13** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Tabelle 18: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindung **13e** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Lösungsmittel	$\lambda_{max,\,abs}$ (ε / M^{-1} cm^{-1})	λ_{em} (Φ_{PL})	***Stokes*-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	τ / ns	k_r[a] / s^{-1}	k_{nr}[b] / s^{-1}
Cyclohexan	337 (19100) 307 (17200)	406 (0.01)	5000	1.20	$8.33 \cdot 10^6$	$8.25 \cdot 10^8$
Toluol	337 (30200) 309 (28350)	498 (0.04)	9600	6.82	$5.87 \cdot 10^6$	$1.41 \cdot 10^8$
Benzol	337 (32300) 310 (31400)	523 (0.05)	10600	6.97	$7.17 \cdot 10^6$	$1.36 \cdot 10^8$
1.4-Dioxan	332 (41600) 307 (40700)	549 406 (0.20)	1190 5500	3.90	$5.13 \cdot 10^7$	$2.05 \cdot 10^8$
THF	334 (27800) 308 (26600)	585 426 (0.05)	12900 6500	7.43	$6.73 \cdot 10^6$	$1.28 \cdot 10^8$
Ethylacetat	330 (25300) 306 (23900)	596 432 (0.02)	13500 7200	4.00	$5.00 \cdot 10^6$	$2.45 \cdot 10^8$
Dichlormethan	333 (52000) 310 (50300)	428 650 (0.01)	6700 14700	2.90	$3.45 \cdot 10^6$	$3.41 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.5.4.2.3 Protonierungsstudie

Durch Protonierung verändert sich das Absorptions- und Emissionsverhalten der Verbindungen **13** (Abbildung 54). Dieser Effekt ist als Acidochromie bekannt und wurde exemplarisch für Verbindung **13f** untersucht.[135,136] Diese Verbindung wurde ausgewählt, da sie im Vergleich zu anderen Derivaten mit zusätzlichen Sauerstoff- oder Stickstoffsubstituenten weniger Möglichkeiten zur Protonierung bietet. Zur Untersuchung wurde Trifluoressigsäure verwendet, da sie in Dichlormethan vollständig dissoziiert ist.

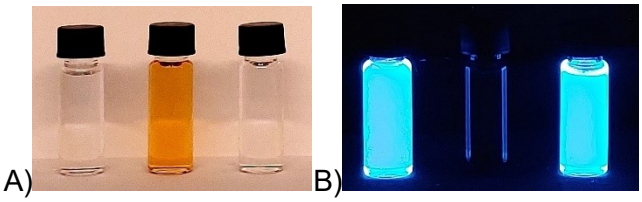


Abbildung 54: Unprotonierte, protonierte und deprotonierte Verbindung **13f** in Dichlormethan unter Tageslicht (A) und UV-Licht von 365 nm (B).

Bei Zugabe von Trifluoressigsäure zeigt sich eine bathochrome Acidochromie der Verbindungen **13**, die durch Aufnahme der Absorptionsspektren der Verbindung **13f** bei verschiedenen p*H*-Werten untersucht wird. Eine Verringerung des p*H*-Wertes bewirkt eine Abnahme des Absorptionsmaximums bei 338 nm bei gleichzeitiger Zunahme eines bathochrom verschobenen Absorptionsmaximums bei 484 nm. Die Acidochromie wird von zwei isosbestischen Punkten begleitet (Abbildung 55).

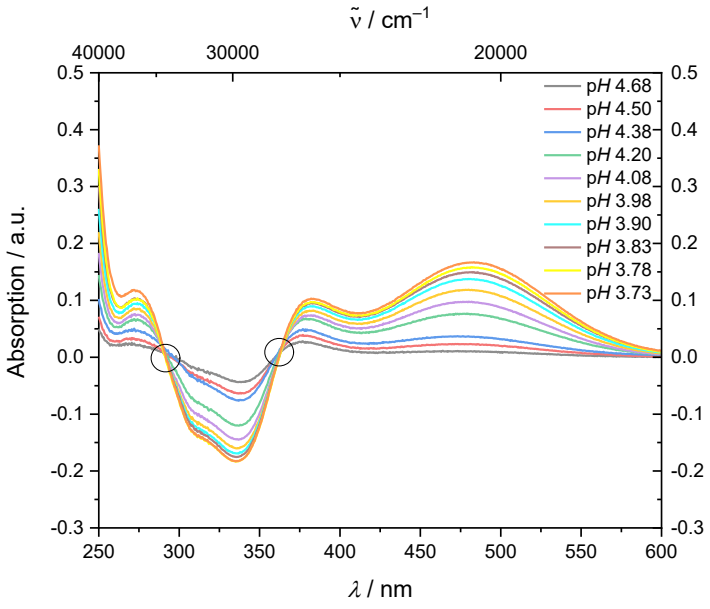


Abbildung 55: Differenzspektren für die Absorptionsspektren von Verbindung **13f** mit zunehmenden Mengen an Trifluoressigsäure.

Durch Auftragung der protonierungsabhängigen Absorptionsintensitäten bei 484 nm und 338 nm werden zwei Titrationskurven mit einem gemeinsamen Schnittpunkt erhalten. Da Trifluoressigsäure eine starke Säure ist, gleicht der p*H*-Wert dem pK_s-Wert. Der pK_s-Wert der Verbindung **13f+H$^+$** wird mit 3.94 bestimmt. Die Protonierung erfolgt am Pyridin-Stickstoff, was zusätzlich durch NMR-Studien bestätigt wird. Der pK_s-Wert von 2-Chlorpyridin wird mit 0.49 angegeben.[137] Diese Tatsache erklärt den pK_s-Wert von **13f** durch die elektronenabgebenden Eigenschaften des Triphenylamins im Vergleich zum 2-Chlorpyridin. Durch die Zugabe von Triethylamin kann die Protonierung umgekehrt werden (Abbildung 56), was sich auch auf die Emission auswirkt. Die Emission der Verbindung **13f** ist nach der Protonierung bathochrom zu 560 nm verschoben. Mit zunehmender Menge an Trifluoressigsäure nimmt die Intensität des ersten Maximums ab und gleichzeitig wird die Emission mit zunehmender Menge an **13f+H$^+$** gelöscht. Dieses Verhalten ist auch von Triphenylaminen bekannt, die Pyridinfragmente ohne Substituenten tragen.[138,126]

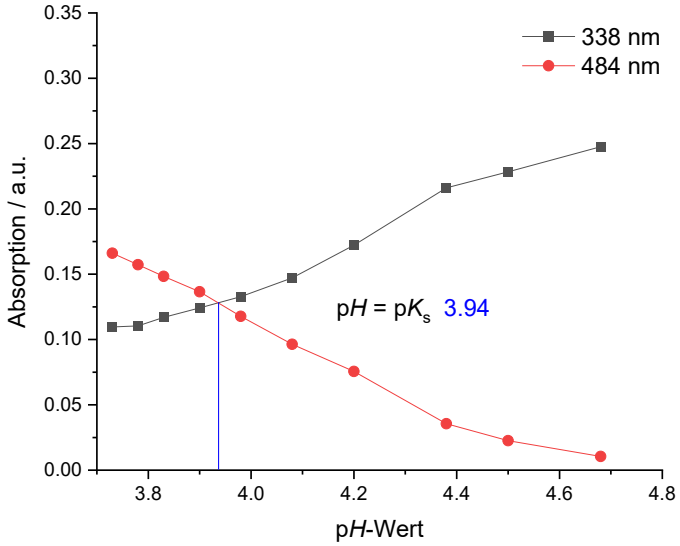


Abbildung 56: Bestimmung des pK_s-Wertes von **13f** durch Auftragen der Absorptionsintensität bei 338 und 484 nm gegen den p*H*-Wert.

Die Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer CD_2Cl_2-Lösung von **13f** führte zu einer Verschiebung der sich am Pyridin befindenden Protonen (Abbildung 57). Die Signale sind tieffeldverschoben, da sich durch die Protonierung der Akzeptorcharakter des Pyridins verstärkt. Außerdem ändert sich die Multiplizität. Die Position der übrigen Signale wird nur in geringerem Maße beeinflusst.

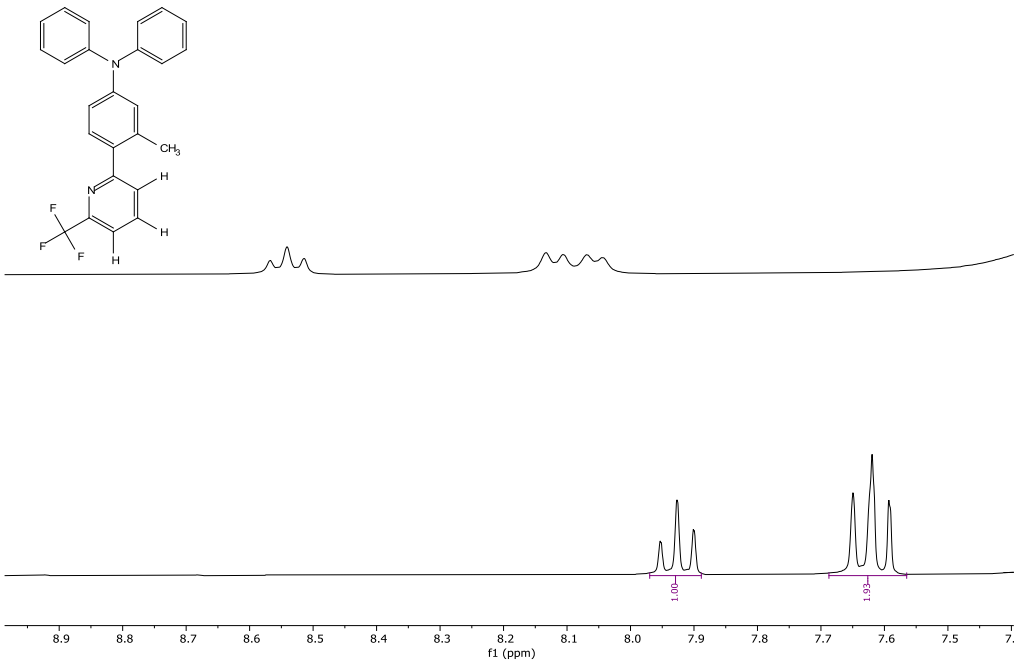
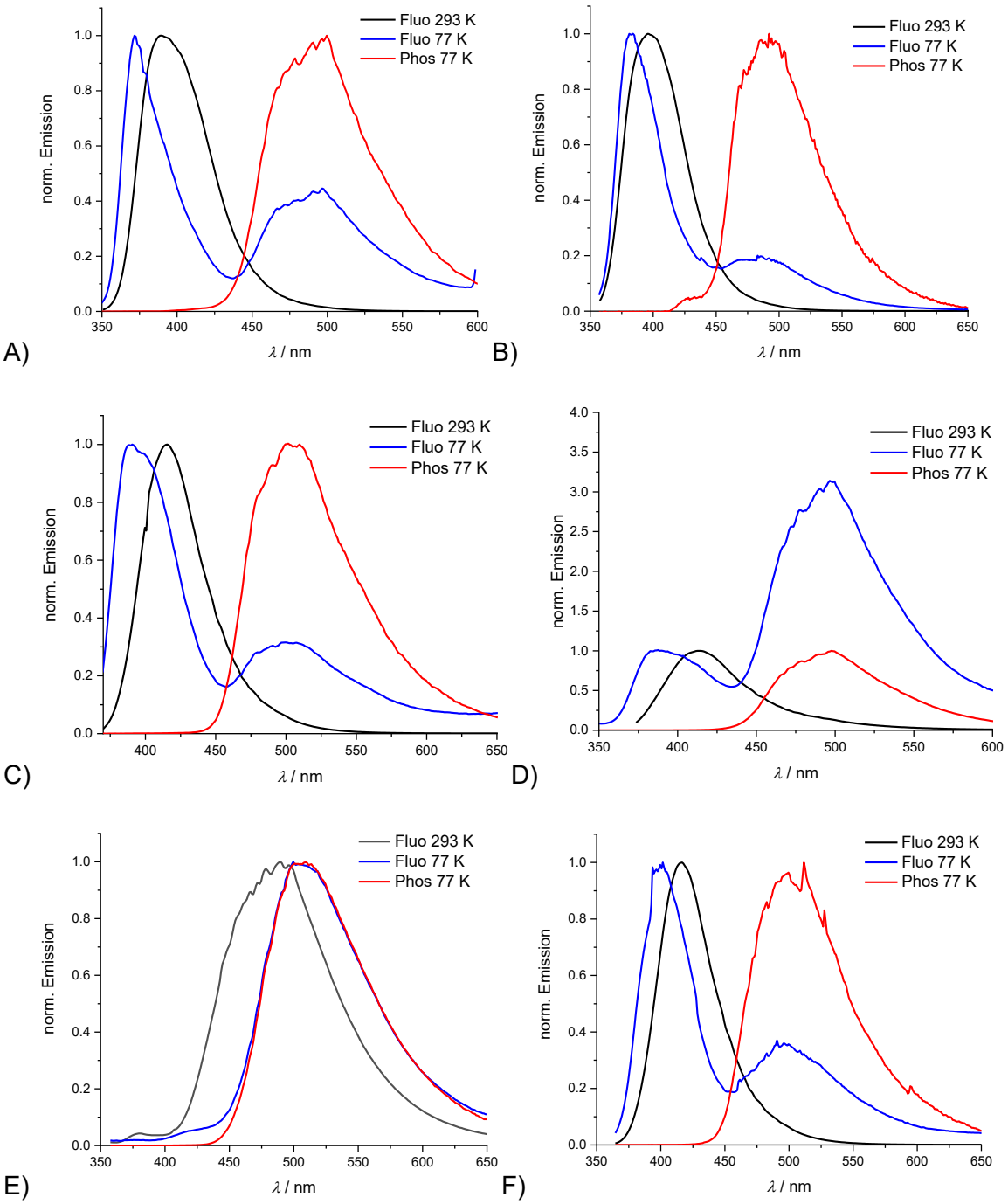


Abbildung 57: ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindung **13f** (unten) und der protonierten Verbindung **13f+H^{+}** (oben) (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 293 K).

3.5.4.3 Charakterisierung bezüglich der TADF-Eigenschaften

Um die Verbindungen **13** auf mögliche TADF-Eigenschaften hin zu untersuchen, wurden Tieftemperaturmessungen in flüssigem Stickstoff bei 77 K durchgeführt. Durch Anlegen einer Tangente an den Anstieg des Fluoreszenzspektrums bzw. Phosphoreszenzspektrums bei 77 K wurden die onset-Werte ermittelt. Die energetische Differenz der onset-Werte entspricht als Abschätzung dem ΔE_{ST}-Wert.[25] Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren sind in Abbildung 58 dargestellt.



G)

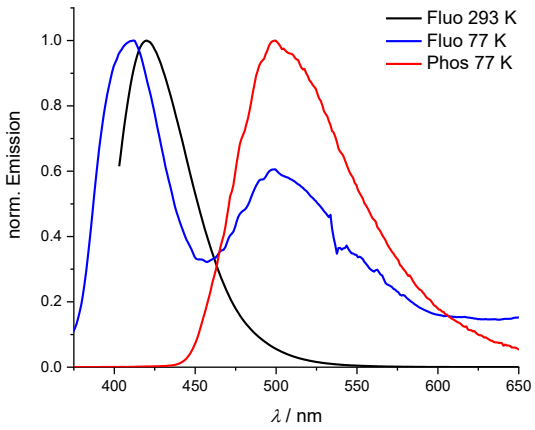


Abbildung 58: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **13** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Für die meisten Verbindungen ist die Fluoreszenz bei 77 K hypsochrom verschoben. Davon ausgenommen ist Verbindung **13e**. Die Verschiebung zu höherer Energie ist auf die Minderung von Translationen, Rotationen und Stoßprozessen zurückzuführen, die als nicht-strahlende Desaktivierungspfade bei höheren Temperaturen zum Tragen kommen.[25,82] Bei allen Verbindungen ist in dem Fluoreszenzspektrum bei 77 K ein längerwelliges Maximum mit zumeist niedrigerer Intensität zu erkennen. Dies ist möglicherweise auf ein anderes Konformer oder ein Phosphoreszenzartefakt zurückzuführen. Die ΔE_{ST}-Werte dieser Verbindungen sind jedoch sehr hoch mit 0.51 eV (**13e**) bis 0.65 eV (**13b**) sodass kein effizientes reverses Intersystem Crossing erwartet werden kann. Im Vergleich zu Verbindung **13b** zeigen auch die elektronenziehend substituierten Verbindungen **13c** (0.65 eV), **13f** (0.61 eV) und **13g** (0.55 eV) erhöhte ΔE_{ST}-Werte (Tabelle 19). Daher könnte die Auswahl von Carbonylgruppen als Substituenten zu einer weiteren Verringerung des ΔE_{ST}-Wertes führen, um ein effizientes reverses Intersystem Crossing zu ermöglichen und folglich die TADF-Eigenschaften zu verbessern.

Tabelle 19: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **13** in Toluol.

Verbindung	ΔE_{ST}/ eV
13a	0.65
13b	0.65
13c	0.65
13d	0.64
13e	0.51
13f	0.61
13g	0.55

3.5.5 Quantenchemische Betrachtung

Quantenchemische Berechnungen wurden mit Gaussian 09 unter Verwendung der TD-DFT-Methode zur Rationalisierung der elektronischen Eigenschaften durchgeführt.[139] Zunächst wurde die Geometrie mit dem PBE1PBE-Funktional[119] und dem Pople 6-311G**-Basissatz[101] unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuumsmodells[107–109] (PCM) mit Toluol als Dielektrikum optimiert. Anschließend wurden die Übergänge niedrigster Energie durch TD-DFT-Berechnungen berechnet, wobei wiederum das PCM[107–109] mit Toluol als Dielektrikum angewandt wurde. Zu diesem Zweck wurde die Kombination aus dem PBE1PBE-Funktional[119] und dem Pople 6-311G**-Basissatz[101] verwendet. Die experimentellen Absorptionsmaxima in Toluol werden durch die TD-DFT-Rechnungen sehr gut reproduziert (**Tabelle** 20). Daher können die Absorptionsbanden mit der längsten Wellenlänge bei fast allen Farbstoffen den HOMO-LUMO-Übergängen zugeordnet werden, was auf einen Ladungstransfer des ersten angeregten Singulett-Zustands (^{1}CT) hinweist. Im Falle der Struktur **13e** stellt der HOMO-LUMO+1-Übergang den dominantesten Beitrag dar, der einem CT/LE-Charakter zugeordnet werden kann. Auch für die Absorptionsmaxima bei kürzeren Wellenlängen wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt. Im Allgemeinen sind ihre Oszillatorstärken niedriger als die der S_1-Übergänge. Die dominanten Beiträge dieser Übergänge entstehen hauptsächlich durch HOMO-LUMO+X-Beteiligung. Diese Übergänge enthalten sowohl CT- als auch lokal angeregte Singulett-Zustandsbeiträge (^{1}LE).

Tabelle 20: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **13** in Toluol (PBE1PBE, 6-311G**).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	Oszillatorstärke *f*	Dominierende Beiträge
13a	330	345	0.6812	HOMO → LUMO (97 %)
	313	318	0.0206	HOMO → LUMO+1 (96 %)
		306	0.2779	HOMO →LUMO+2 (4 %)
				HOMO → LUMO+3 (94 %)
13b	333	347	0.6704	HOMO → LUMO (97%)
	312	318	0.0212	HOMO → LUMO+2 (96 %)
		306	0.2739	HOMO → LUMO+3 (97 %)
13c	343	363	0.6953	HOMO → LUMO (97 %)
	307	317	0.0232	HOMO → LUMO+2 (95 %)
		306	0.0266	HOMO → LUMO+1 (90 %)
		303	0.2692	HOMO → LUMO+3 (91 %)
13d	335	367	0.0090	HOMO → LUMO (99 %)
	310	317	0.0214	HOMO → LUMO+2 (96 %)
		304	0.2730	HOMO → LUMO+3 (98 %)
13e	337	359	0.6811	HOMO → LUMO+1 (97 %)
	309	316	0.0233	HOMO → LUMO+2 (96 %)
		303	0.2621	HOMO → LUMO+3 (98 %)
13f	345	362	0.6402	HOMO → LUMO (97 %)
	307	316	0.0235	HOMO → LUMO+2 (96 %)
		303	0.2647	HOMO → LUMO+3 (98 %)
13g	349	382	0.0050	HOMO → LUMO (98 %)
	307	316	0.0246	HOMO → LUMO+2 (96 %)
		302	0.2557	HOMO → LUMO+3 (98 %)

Die Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale mit ihren HOMO- und LUMO-Energieniveaus können für alle Verbindungen **13** direkt verglichen werden (Abbildung 59). Der elektronenschiebende Methylsubstituent von **13a** erhöht energetisch das HOMO und LUMO im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **13b**, was zu einer Vergrößerung der HOMO-LUMO-Energielücke (4.32 eV) führt. Elektronenziehende Substituenten senken energetisch sowohl das HOMO- als auch das LUMO-Energieniveau, wobei die Wirkung auf das LUMO-Energieniveau

ausgeprägter ist. Die kleinste Energielücke wird für die Verbindung **13g** gefunden (3.81 eV). Bemerkenswert ist, dass sich die LUMO-Koeffizientendichte für die carbonylsubstituierte Verbindung **13d** und die Verbindung **13g** vollständig auf dem Pyridin-Akzeptor befindet und keine Überlappung mit der HOMO-Koeffizientendichte zu erkennen ist. Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen befindet sich bei der Verbindung **13e** die Koeffizientendichte des LUMO+1, die am stärksten zur längstwelligen Absorptionsbande beiträgt, auf dem Donor, was einen ausgeglichenen LE/CT-Charakter mit signifikanter Oszillatorstärke darstellt. Dies könnte eine Erklärung für die hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften sein.

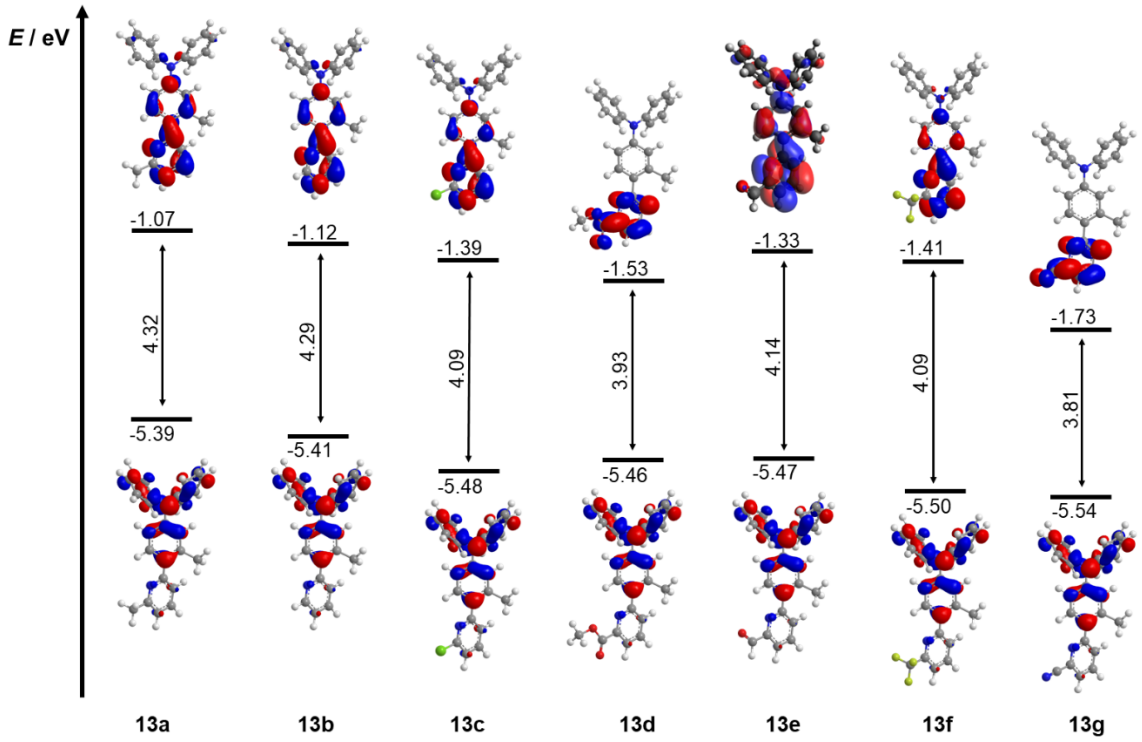


Abbildung 59: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **13** (Gaussian 09 PBE0/6-311G**, PCM-Lösungsmittel Toluol, Isoflächenwert = 0.04 a.u.) und berechnete HOMO- und LUMO-Energien (für Verbindung **13e** ist das LUMO+1 dargestellt), einschließlich Energiedifferenzen.

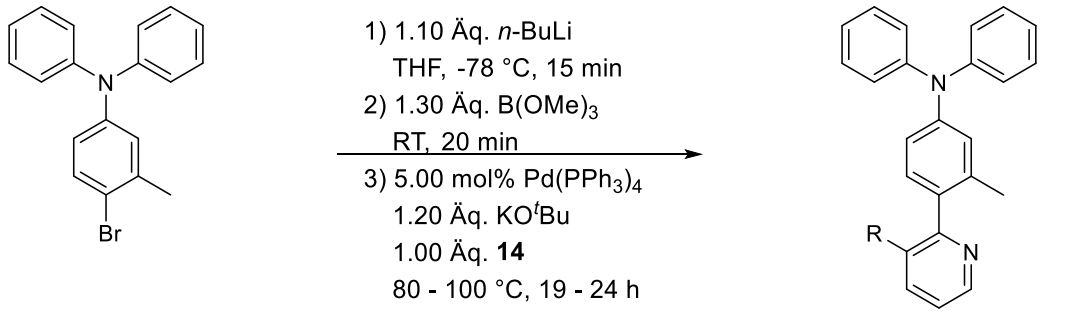
3.5.6 Fazit

Eine neuartige Reihe von konformativ verdrillten Triphenylamin-Chromophoren auf Pyridinbasis lässt sich leicht durch eine BLEBS-Sequenz in einem präzisen modularen Zugang herstellen. Während die Absorption durch die Polarität des Lösungsmittels nicht beeinflusst wird, ist die Emission aller Verbindungen stark solvatochrom und weist große *Stokes*-Verschiebungen auf. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften korrelieren linear mit dem Hammett-Taft-Parameter σ_I. Dies gilt nicht für die Carbonyl-substituierten Chromophore **13d** und **13e** wegen möglicher n-π* Übergänge, die für eine Erhöhung von ISC und rISC im Hinblick auf mögliche TADF-Eigenschaften von Vorteil sein könnten. Die Chromophore zeigen eine blaue Emission mit kleinen FWHM-Werten in Toluol und im festen Zustand mit mäßigen bis guten Quantenausbeuten. Die CIE-Koordinaten spezifizieren die Emissionsfarben als tiefblau und himmelblau. Darüber hinaus zeigt die Aldehyd-Verbindung eine doppelte Emission, die höchstwahrscheinlich von einem polaritätsempfindlichen TICT-Zustand herrührt, und den niedrigsten ΔE_{ST}-Wert von 0.51 eV in dieser Reihe aufweist. Die Absorptionsbanden können durch TD-DFT-Berechnungen zugeordnet und rationalisiert werden. Die besonderen FMO-Beiträge zu den längstwelligen Absorptionsbanden weisen nicht nur für carbonylsubstituierte Verbindungen auf effektive HOMO-LUMO-Trennungen der Koeffizientendichte hin, sondern vor allem für die Aldehydverbindung auf einen ausgeglichenen LE/CT-Übergang. Diese Ergebnisse zeigen, dass Pyridylaldehyd- und auch Pyridylketon-Verbindungen interessante Zielverbindungen für potentielle TADF-Emitter mit niedrigen ΔE_{ST}-Werten sind.

3.6 Triphenylamin-Pyridin-Chromophore II

3.6.1 Synthese

Die zuvor dargestellten Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **13** mit Substitution in *meta*-Position wiesen zu große ΔE_{ST}-Werte auf, um TADF-Eigenschaften zu besitzen. Daher wurden weitere Triphenylamin-Pyridin-Chromophore synthetisiert, die einen Substituenten in *ortho*-Position tragen. Dies soll zu einer stärkeren konformationellen Verdrillung führen und so den ΔE_{ST}-Wert herabsetzen. Da sich dazu vor allem elektronenziehende funktionelle Gruppen eignen, wurde darauf der Fokus gelegt. Über die etablierten Reaktionsbedingungen der BLEBS-Sequenz wurden fünf neuartige Triphenylamin-Pyridin-Chromophore in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt (Schema 22).

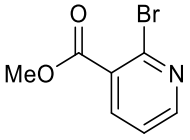
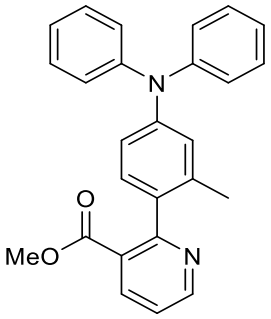
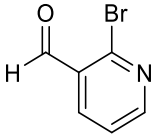
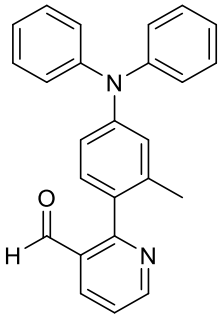
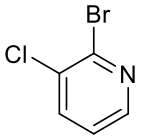
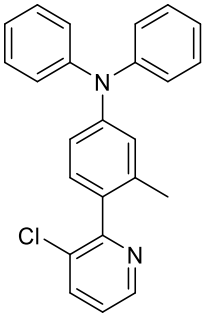
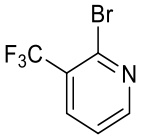
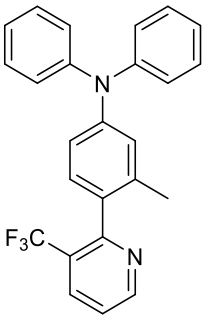


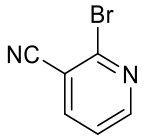
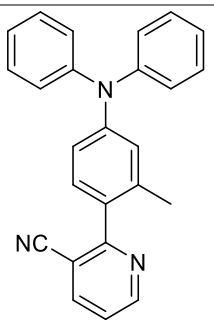
3 **15**
5 Beispiele (13 - 71 %)

Schema 22: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **15**.

Eine Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **15** findet sich in Tabelle 21. Aufgrund einer erschwerten Reinigung ist die Ausbeute der Verbindung **15a** deutlich geringer.

Tabelle 21: Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **15**.

Eintrag	Pyridin	Triphenylamin-Pyridin-Chromophor	Ausbeute
1	 **14a**	 **15a**	13 %
2	 **14b**	 **15b**	44 %
3	 **14c**	 **15c**	71 %
4	 **14d**	 **15d**	36 %

5	 **14e**	 **15e**	50 %

3.6.2 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung wurden ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, sowie zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen. Das Molekül wurde zudem massenspektroskopisch und elementar analytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung repräsentativ an Verbindung **15e** vorgenommen (Abbildung 60).

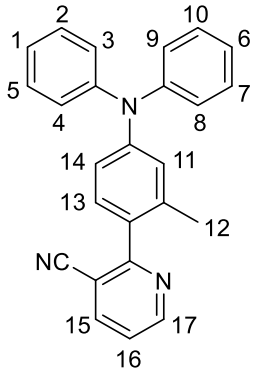


Abbildung 60: Lokantensatz der Protonen der Verbindung **15e**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 61). Bei δ 2.17 ist ein Singulett mit einem Integral von drei vorhanden. Dieses kann den Protonen an der Position 12 zugeordnet werden, da es im Hochfeld auftaucht und dort die Signale für aliphatische Protonen zu erwarten sind. Im aromatischen Bereich erscheinen die Protonen der Phenylringe. Bei δ 6.92 liegt ein Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins vor. Aufgrund der Kopplungskonstanten von ^{3}J = 8.3 Hz und ^{4}J = 2.5 Hz kann dieses Signal dem Proton an der Position 14 zugeordnet werden. Die Kopplungen erfolgen mit den Protonen der Positionen 11 und 13. Das Dublett bei δ 6.99 weist eine Kopplungskonstante von ^{4}J = 2.6 Hz und ein Integral von eins auf. Daher ist es dem Proton an der Position 11 zuzuordnen. Leicht tieffeldverschoben tritt ein Multiplett bei δ 7.07 – 7.19 mit einem Integral von sechs auf. Dieses Signal ist den chemisch äquivalenten Protonen an den Positionen 3, 4, 8 und 9 zuzuordnen. Außerdem tritt hier das Signal für die Protonen an den Positionen 1 und 6 auf. Bei δ 7.29 –

7.40 liegt ein weiteres Multiplett mit einem Integral von fünf vor. Dieses kann den chemisch äquivalenten Protonen an den Positionen 2, 5, 7 und 10 sowie dem Proton der Position 13 zugeordnet werden. Die sich am Pyridin befindenden Protonen sind aufgrund der Nähe zum Stickstoffkern und der damit verbundenen Entschirmung tieffeldverschoben. Bei δ 7.58 liegt ein Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins und den Kopplungskonstanten ^{3}J = 7.9 Hz, 4.9 Hz. Dieses Signal ist dem Proton der Position 16 zuzuordnen. Die Kopplungen erfolgen mit den Protonen der Position 15 und 17. Aufgrund der Entschirmung ist die Kopplungskonstante zu dem Proton der Position 17 reduziert. Noch weiter tieffeldverschoben zu δ 8.31 ist das Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins, dass dem Proton an der Position 15 zugeordnet werden kann. Die Kopplungskonstante zu dem Proton der Position 16 beträgt ^{3}J = 7.9 Hz und zu dem Proton der Position 17 ^{4}J = 1.8 Hz. Am stärksten tieffeldverschoben ist das Dublett eines Dubletts bei δ 8.90. Dieses Signal weist ein Integral von eins auf und zwei Kopplungskonstanten von ^{3}J = 4.9 Hz und ^{4}J = 1.7 Hz auf. Es kann daher dem Proton an der Position 17 zugeordnet werden.

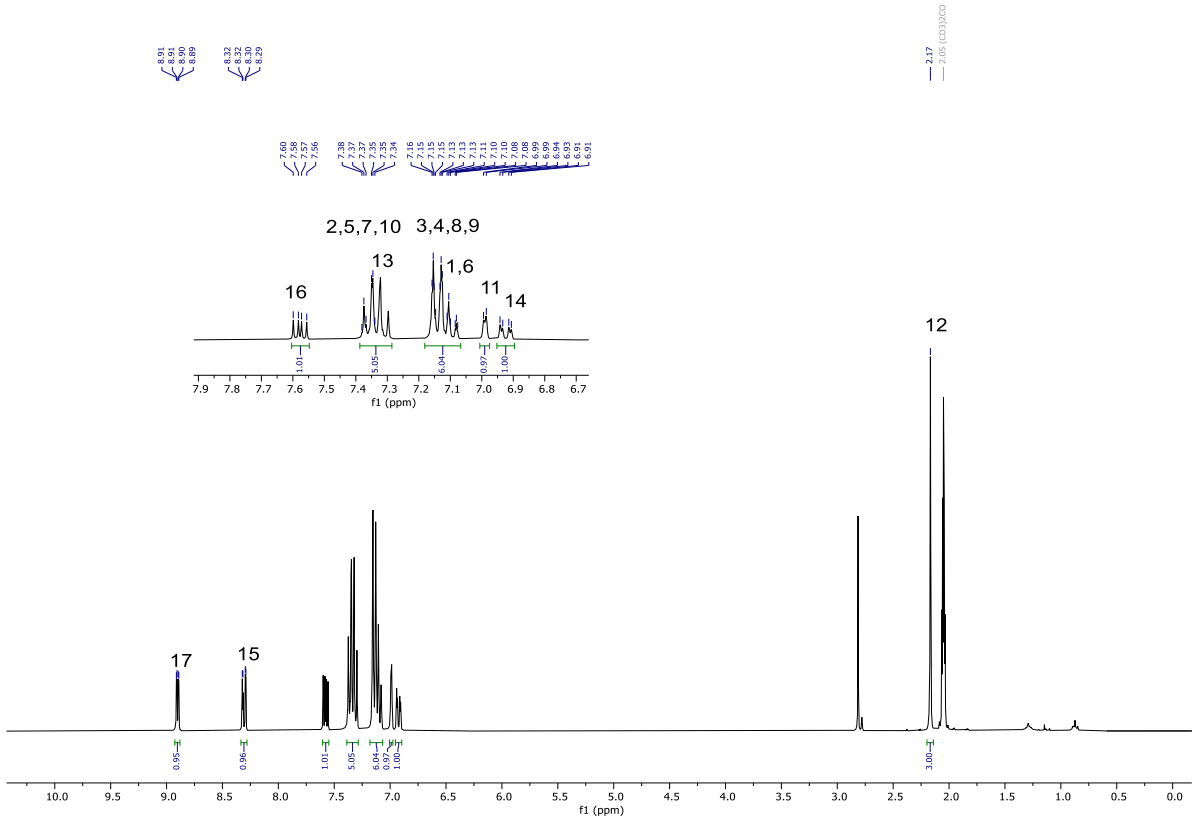


Abbildung 61: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **15e** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 500 MHz und 293 K.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum wird anhand des folgenden Lokantensatzes vorgenommen (Abbildung 62).

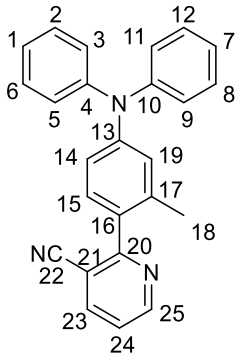


Abbildung 62: Lokantensatz der Kohlenstoffkerne der Verbindung **15e**.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 63). Die entsprechende Zuordnung erfolgte anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und dem DEPT-Experiment. Das Signal bei δ 20.1 kann dem Kohlenstoffkern der Methylgruppe an der Position 18 zugeordnet werden. Weiter tieffeldverschoben im Bereich der aromatischen Kohlenstoffkerne sind die Signale der weiteren Kohlenstoffkerne zu finden. Bei δ 110.6 und 117.8 liegen quartäre Kohlenstoffkerne vor. Diese erzeugen im 135-DEPT-Spektrum kein Signal. Sie werden den Kohlenstoffkernen an den Positionen 21 und 22 zugeordnet. Darauf folgen tertiäre Kohlenstoffkerne bei δ 120.5 und 122.8. Diese erzeugen im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal und können mittels der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie den Kohlenstoffkernen an den Positionen 19 und 24 zugeordnet werden. Das intensivere Signal bei δ 124.5 kann den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 1 und 7 zugeordnet werden. Das Signal bei δ 125.0 kann dem Kohlenstoffkern der Position 14 mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Die chemisch äquivalenten Kohlenstoffkerne der Position 3, 5, 9 und 11 erzeugen ein Signal bei δ 125.9. Aufgrund der Signalhöhe und dem entsprechenden Signal im HSQC-Spektrum kann es diesen Kohlenstoffkernen zugewiesen werden. Dazu tieffeldverschoben liegt ein weiteres intensives Signal bei δ 130.4, das den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 2, 6, 8 und 12 zugeordnet werden kann. Dies ist über den Signalsatz im NOESY und HSQC eindeutig zu erkennen. Bei δ 131.6 liegt im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal vor, das eine Methingruppe indiziert. Dieses Signal ist aufgrund der räumlichen Nähe zum Kohlenstoffkern der Position 14 dem Kohlenstoffkern der Position 15 zuzuordnen. Darauf folgen wiederum zwei Signale bei δ 132.7 und 138.5, die den quartären Kohlenstoffkernen an den Positionen 16 und 17 zugewiesen werden. Bei δ 142.0 ist im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal zuerkennen, das über das HSQC-Spektrum dem Kohlenstoffkern an der

Position 23 zugeordnet werden kann. Es folgen wiederum zwei Signale, die den quartären Kohlenstoffkernen an den Positionen 4, 10 sowie an der Position 13 zugewiesen werden können. Noch stärker tieffeldverschoben tritt das Signal für den Kohlenstoffkern an der Position 25 bei δ 153.2 auf. Jedoch am stärksten tieffeldverschoben ist das Signal für den Kohlenstoffkern an der Position 20 bei δ 163.3.

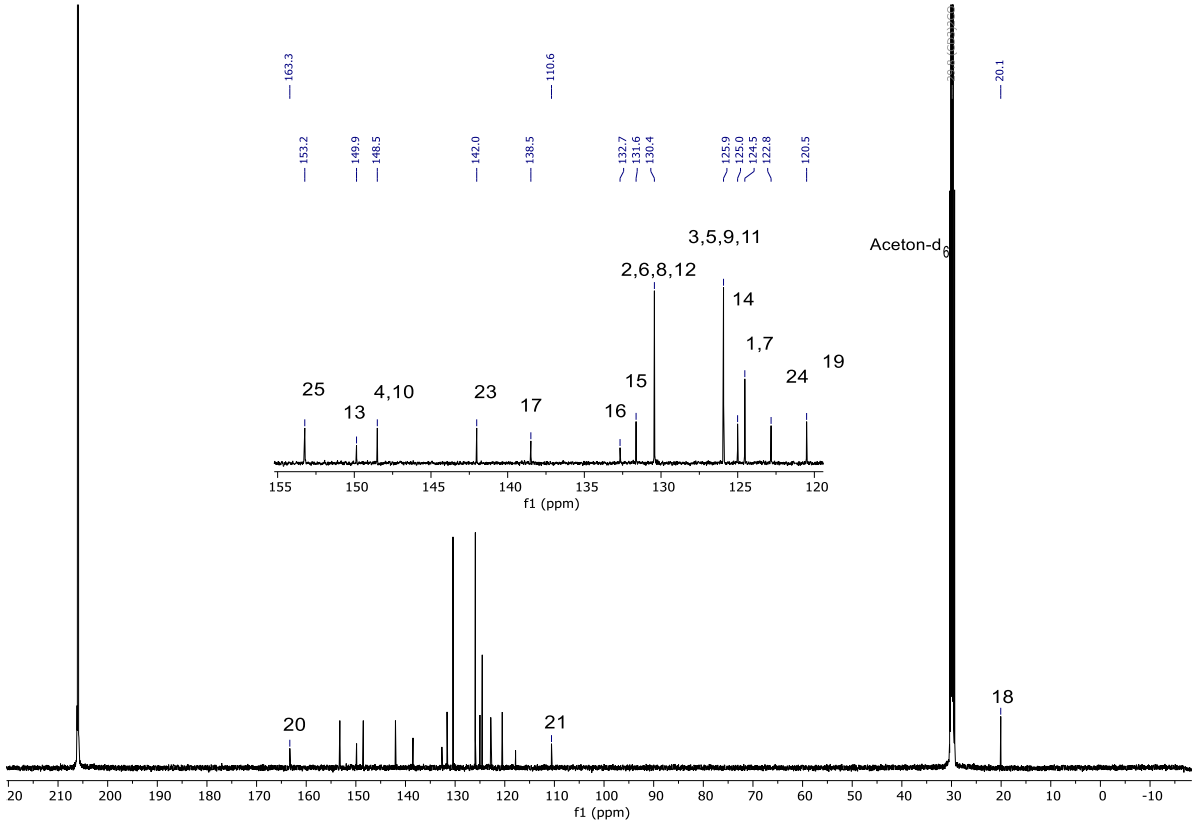
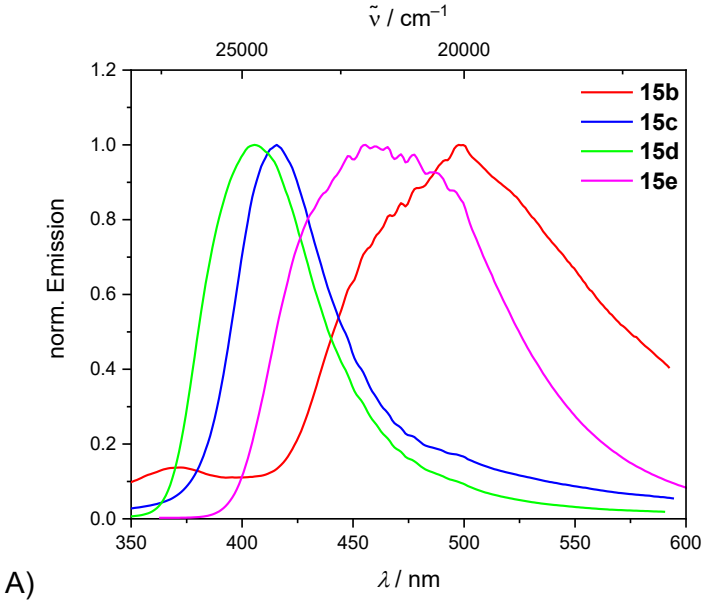


Abbildung 63: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **15e** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 125 MHz und 293 K.

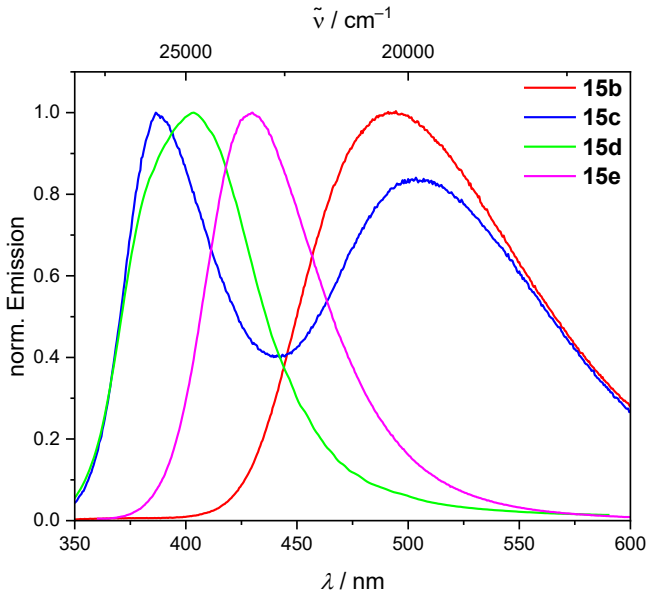
3.6.3 Photophysikalische Eigenschaften

3.6.3.1 Festkörperemission

Die dargestellten Verbindungen emittieren sowohl im Festkörper als auch im PMMA-Film, davon ausgenommen ist Verbindung **15a**. Die elektronischen Eigenschaften wurden daher mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht (Abbildung 64).



A)



B)

Abbildung 64: Emissionsspektren der Verbindungen **15**. A) Im Festkörper. B) Im 1wt% PMMA-Film (T = 293 K).

Die Verbindungen **15** weisen im Festkörper ein Emissionsmaximum zwischen 407 (**15d**) und 498 nm (**15b**) auf. Besonders stark bathochrom verschoben ist die Emission der Verbindung **15b**, was auf einen sehr starken Akzeptor-Charakter des formylsubstituierten Pyridins

zurückzuführen ist. Der Chlor- und Trifluormethylsubstituent besitzen einen eher moderaten Akzeptor-Charakter. Die Emissionen der Verbindungen **15c** und **15d** sind daher hypsochrom verschoben. Die Quantenausbeuten aller Verbindungen sind sehr gering mit Werten zwischen 0.03 (**15b**) und 0.29 (**15d**). Dies weist auf die bevorzugte Depopulation des ersten angeregten Zustandes durch nicht-strahlende Desaktivierungspfade hin. Außerdem kann für die Verbindung **15b** noch ein kürzerwelliges Maximum bei 370 nm beobachtet werden, das möglicherweise von einem anderen Konformer stammt.

Eine weitere Charakterisierung der Festkörperemission kann über die Bandenbreite und die damit verknüpften FWHM-Werte vorgenommen werden. Diese sind vor allem für die Verbindungen **15b** und **15e** mit 5242 bzw. 5049 cm^{-1} sehr groß, was die Erzielung eines klaren Farbeindrucks für diese Verbindungen ausschließt. Im Gegensatz dazu ist der FWHM-Wert für die Verbindung **15c** kleiner als 3000 cm^{-1}. Die CIE-Koordinaten beschreiben die Farbeindrücke als blau-grün für die Verbindung **15b** und blau bzw. tiefblau für die Verbindungen **15c-e** (Abbildung 65A). Lediglich Verbindung **15d** weist einen y-Wert kleiner als 0.1 auf, was für anwendungsorientierte Farbstoffe von besonderem Vorteil ist, da die damit gebauten Devices einen geringeren Stromverbrauch aufweisen.[97]

Die Emissionen lassen sich durch die Einbettung in eine rigide Matrix wie PMMA stark beeinflussen. Die Maxima verschieben sich für die Verbindungen hypsochrom (Tabelle 22). Durch die Rigidisierung werden Translationen und Rotationen sowie Stoßprozesse minimiert.[117] Daher erfolgt die Emission bei kürzeren Wellenlängen. Die Maxima liegen zwischen 404 und 507 nm. Für die Verbindung **15b** kann weiterhin ein zweites Emissionsmaximum bei 370 nm beobachtet werden. Dies trifft auch auf Verbindung **15c** zu, jedoch erfolgt hier bei Bestrahlung mit UV-Licht eine photochemische Reaktion, in der die Chlor-Kohlenstoffbindung vermutlich homolytisch gespalten wird. Eine entsprechende Gelbfärbung des PMMA-Films ist während der Messung zu beobachten und spiegelt sich auch in dem neu auftretenden Emissionsmaximum bei 507 nm wider.

Die Quantenausbeuten nehmen durch die Rigidisierung der Chromophore ebenfalls zu. Es können Werte von bis zu 0.81 für die Verbindung **15e** erzielt werden. Besonders groß sind die Steigerungen für die Verbindungen **15b** und **15e**.

Die Bandenbreiten der Emissionen werden nicht merklich durch die Einbettung beeinflusst. Es ist nur eine geringe Abnahme der FWHM-Werte zu verzeichnen. Sie verbleiben mit Werten zwischen 3141 (**15e**) und 4554 cm^{-1} (**15b**) sehr hoch, was auch in der PMMA-Matrix klare Farbeindrücke der Emissionen ausschließt (Tabelle 22).

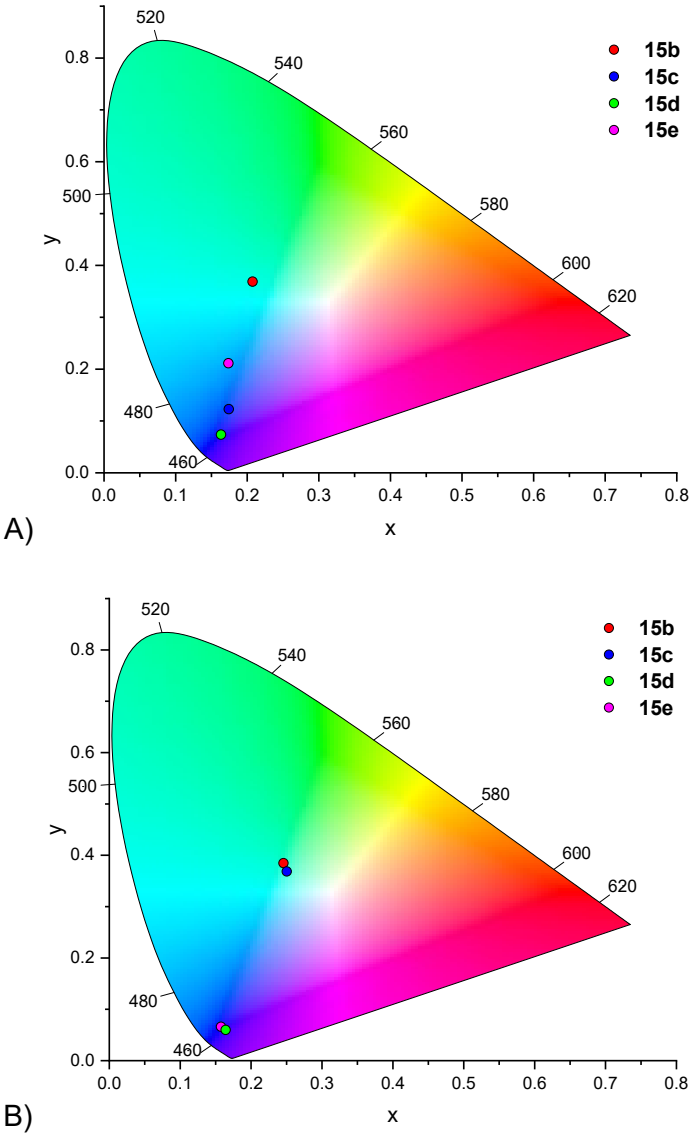


Abbildung 65: CIE-Diagramme der Emissionen der Verbindungen **15**. A) Im Festkörper. B) Im 1wt% PMMA-Film.

Die CIE-Koordinaten beschreiben die Emissionen der Verbindungen qualitativ als blau-grünlich für die Verbindungen **15b** und **15c** (Abbildung 65B). Besonders hervorzuheben sind die Verbindungen **15d** und **15e**. Diese erzeugen einen tiefblauen Farbeindruck. Die cyanosubstituierte Verbindung **15e** weist die erforderlichen Koordinaten des Standardblaupunktes der EBU auf.[96] Aufgrund der zudem hohen Quantenausbeute dieser Verbindung ist die Untersuchung eines Devices mit diesem Chromophor ratsam. Obwohl Verbindung **15d** ebenfalls die Anforderungen der CIE-Koordinaten erfüllt, bietet sich aufgrund der zu niedrigen Quantenausbeute keine weitere Anwendung in einem Device an.

Tabelle 22: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **15** im Festkörper und im PMMA-Film.

Verbindung	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
15a	-	-	-
15b	370 498 (0.03)	5242 (0.65)	0.207, 0.369
15c	417 (0.07)	2895 (0.36)	0.174, 0.123
15d	407 (0.29)	3537 (0.44)	0.163, 0.074
15e	456 (0.13)	5049 (0.63)	0.174, 0.211
Im PMMA-Film			
15a	-	-	-
15b	492 (0.17)	4554 (0.57)	0.250, 0.369
15c	387 507	3350 (0.42)	0.246, 0.385
15d	404 (0.31)	4079 (0.51)	0.164, 0.060
15e	430 (0.81)	3141 (0.39)	0.157, 0.066

3.6.3.2 Emission in Lösung

Die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen wurden weiterhin in Lösung untersucht. Dazu wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen (Abbildung 66). Die UV/Vis-Spektren zeigen in Toluol ein klares Absorptionsmaximum bei 307 bzw. 308 nm. Die Extinktionskoeffizienten ε betragen dabei 23600 (**15a**) bis 55200 M^{-1} cm^{-1} (**15e**). Außerdem weist das UV/Vis-Spektrum nahezu jeder Verbindung eine Schulter zwischen 327 und 342 nm auf. Die Extinktionskoeffizienten ε liegen für die Schultern zwischen 15600 und 46600 M^{-1} cm^{-1}. Für die Verbindung **15b** kann zudem ein noch längerwelliges Maximum bei 386 nm berichtet werden.

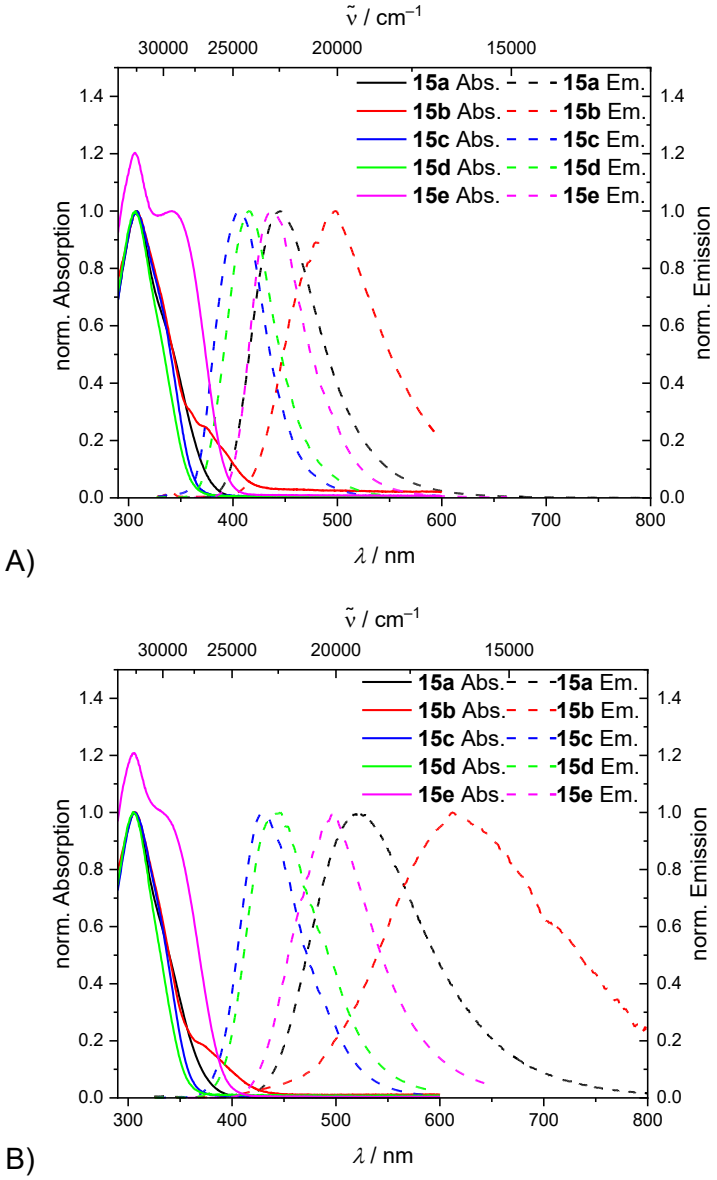


Abbildung 66: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **15**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**15**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Emissionen sind anders als die Absorptionsspektren stark von dem Substituenten beeinflusst. Am stärksten hypsochrom verschoben mit einem Emissionsmaximum bei 406 nm ist die Emission der Verbindung **15c**. Dies weist auf einen schwachen Akzeptorcharakter des Chlorpyridins hin. Der Chlorsubstituent besitzt neben dem negativen induktiven Effekt auch einen positiven mesomeren Effekt und erhöht dadurch die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Position. Der Akzeptorcharakter nimmt mit dem Trifluomethyl- bzw. dem Cyanosubstituenten deutlich zu, sodass die Emissionen der Verbindungen **15d** und **15e** bathochrom zu 416 bzw. 436 nm verschoben sind. Einen noch deutlich stärkeren Akzeptorcharakter weisen die carbonylsubstituierten Pyridine auf. Dies ist mit dem negativen mesomeren Effekt zu erklären, der die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Position verringert und so den elektronenschiebenden Charakter des Triphenylamin-Donors schwächt. Durch eine entsprechende 2,3-Substitution des Pyridins ist es daher möglich die elektronischen Eigenschaften rational zu beeinflussen, da beide Substituenten in Konjugation zueinander gebracht werden können. Die Emissionsmaxima der Verbindungen **15a** und **15b** liegen bei 446 bzw. 499 nm. Bei Betrachtung der kurzwelligen Absorptionsmaxima, können große *Stokes*-Verschiebungen von 7800 (**15c**) bis 10200 cm^{-1} (**15b**) erreicht werden, was auf einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes hindeutet. Die Quantenausbeuten der Verbindungen sind moderat bis sehr gut mit Werten von bis zu 0.88 (**15e**) (Tabelle 23).

Eine weitere Charakterisierung der Emissionsbanden kann über die FWHM-Werte erfolgen. Diese betragen 3049 (**15e**) bis 4176 cm^{-1} (**15b**). Die breitesten Banden sind dabei für die carbonylsubstituierten Verbindungen zu beobachten. Aufgrund der hohen FWHM-Werte kann mit den Verbindungen kein besonders klarer Farbeindruck erzielt werden. Dazu wäre eine Schmälerung der Emissionsbanden notwendig, welche vorwiegend durch lokal angeregte Zustände erzielt werden können. Die CIE-Koordinaten spezifizieren die Emissionen als tiefblau bzw. blau für die Verbindungen mit Ausnahme der Verbindung **15b**, welche eine himmelblaue Emission aufweist. Die Verbindungen **15c-e** besitzen CIE y-Koordinaten kleiner als 0.1, was indikativ für eine tiefblaue Emission ist. Dem Standardblaupunkt der EBU am nächsten ist die Emission der Verbindung **15e** (Abbildung 67A).

Die Absorptionsspektren in Dichlormethan unterscheiden sich kaum von denen in Toluol. Die Absorptionsmaxima sind nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Dies deutet auf einen unpolaren Grundzustand der Verbindungen hin. Die kurzwelligen Absorptionsmaxima liegen zwischen 305 und 307 nm. Die Extinktionskoeffizienten ε betragen zwischen 28900 (**15d**) und 49800 M^{-1} cm^{-1} (**15e**). Damit sind sie im Vergleich zu Toluol leicht erhöht bzw. sehr ähnlich. Außerdem liegt auch in Dichlormethan für nahezu jede Verbindung eine längerwellige Schulter zwischen 328 und 337 nm vor. Für diese liegen die Extinktionskoeffizienten ε zwischen 21300 (**15a**) und 40600 M^{-1} cm^{-1} (**15e**) (Tabelle 23).

Die Emissionen weisen eine starke Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität auf. Die Maxima liegen zwischen 430 (**15c**) und 612 nm (**15b**). Dabei ist wiederum der gleiche Trend wie in Toluol zu beobachten. Die Emissionen verschieben sich mit zunehmender Akzeptorstärke von chlor-, trifluormethyl und cyano- zu den carbonylsubstituierten Verbindungen **15a** und **15b** bathochrom. Diese sind sehr stark bathochrom zu 598 bzw. 612 nm verschoben. Dies weist bei allen Verbindungen auf einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes hin. Dies wird zudem durch die *Stokes*-Verschiebungen belegt. Im Vergleich zu Toluol sind diese nochmals angestiegen auf 9300 (**15c**) bzw. 16300 cm^{-1} (**15b**), sofern die kurzwelligen Absorptionsmaxima betrachtet werden. Die Quantenausbeuten der Verbindungen nehmen in Dichlormethan ab und betragen zwischen 0.02 (**15b**) und 0.49 (**15e**). Diese Abnahme ist möglicherweise auf ein anderes Konformer zurückzuführen, das mehr nicht-strahlende Desaktivierungspfade eröffnet.

Die FWHM-Werte belegen ebenso das Vorliegen eines CT-Charakters. Die Emissionsbanden haben sich deutlich verbreitert auf Werte von bis zu 4919 cm^{-1}. Demzufolge liegt womöglich eine Ladungstrennung im angeregten Zustand vor. Die CIE-Koordinaten spezifizieren die Farbeindrücke weiterhin als tiefblau für die Verbindungen **15c** und **15d**. Die Emission der Verbindung **15e** ist himmelblau, wohingegen die Verbindungen **15a** und **15b** einen grünen bzw. orangen Farbeindruck erzeugen (Abbildung 67B).

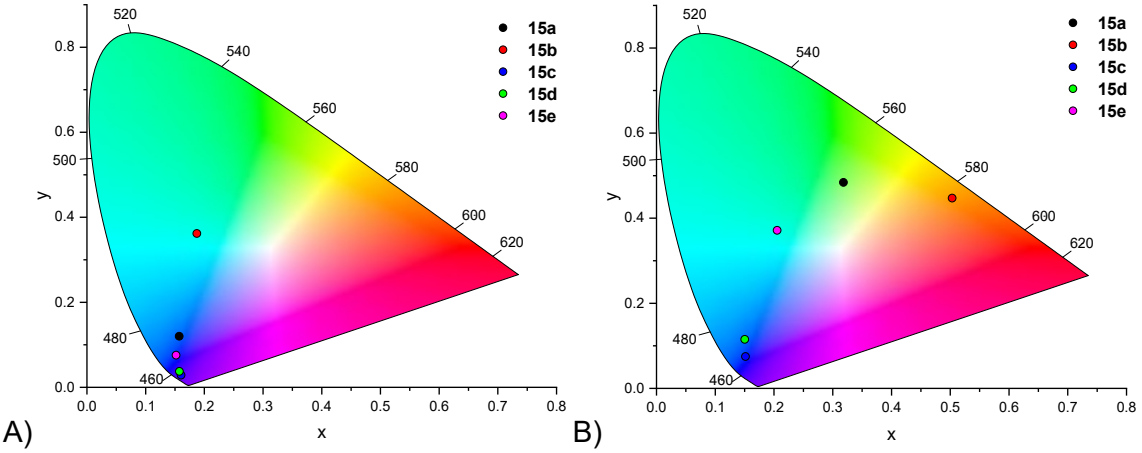


Abbildung 67: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **15**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 23: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **15** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})	λ_{em} / nm (Φ_{PL})	***Stokes*-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
15a	308 (23600) 330 (15600)	446 (0.62)	10000 7900	3680 (0.45)	0.157, 0.120
15b	308 (27000) 342 (21100) 386 (4600)	499 (0.11)	10200 7000 5900	4176 (0.52)	0.187, 0.362
15c	308 (25600) 327 (19100)	406 (0.50)	7800 6000	3285 (0.40)	0.160, 0.029
15d	307 (25800) 327 (16600)	416 (0.73)	8500 6500	3154 (0.39)	0.158, 0.038
15e	307 (55200) 341 (46000)	436 (0.88)	9600 6400	3049 (0.38)	0.152, 0.076
In Dichlormethan					
15a	306 (32400) 328 (21300)	524 (0.39)	13600 11400	4408 (0.55)	0.318, 0.484
15b	306 (29900) 337 (13500) 386 (3700)	612 (0.02)	16300 13300 9600	4919 (0.61)	0.503, 0.447
15c	307 (32300) 327 (23100)	430 (0.21)	9300 7300	3529 (0.43)	0.152, 0.075
15d	305 (28900)	447 (0.29)	10400	4030 (0.50)	0.150, 0.115
15e	305 (49800) 337 (40600)	498 (0.49)	12700 9600	3610 (0.45)	0.205, 0.371

Die Lumineszenzlebensdauern geben einen weiteren Einblick in die elektronischen Eigenschaften der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore. Mittels der TCSPC-Methode konnten diese ermittelt werden. Alle Verbindungen weisen in Toluol monoexponentielle Abklingkurven auf (Abbildung 68). Die Lebensdauern der Chromophore betragen zwischen 1.29 (**15c**) und 4.50 ns (**15a**). Damit liegen sie im typischen Bereich für organische Chromophore.[85] Die Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **15c-e** mit einem schwächeren Akzeptor besitzen kürzere Lebensdauern als die carbonylsubstituierten Verbindungen **15a** und **15b**. Unter Zuhilfenahme der ermittelten Quantenausbeuten konnten die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten der Verbindungen ermittelt werden (Tabelle 24).

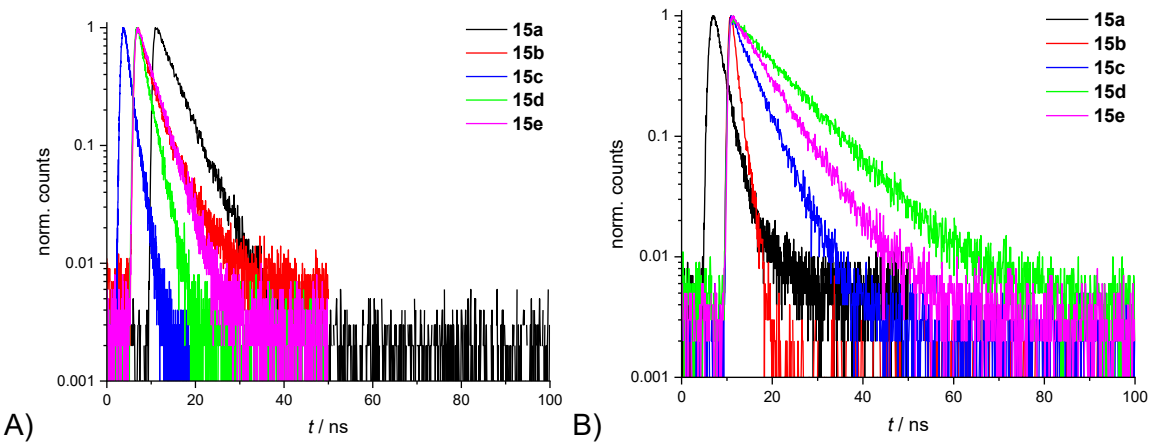


Abbildung 68: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **15**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Für die Verbindungen **15a, d** und **15e** ist die strahlende Ratenkonstante (k_r) zunächst einmal größer als die nicht-strahlende Ratenkonstante (k_{nr}). Dabei sind sie entweder kompetitiv in derselben Ordnung (**15d**) oder unterscheiden sich um eine Größenordnung. Die Verbindung **15d** weist eine fast dreimal so große k_r wie k_{nr} auf. Die radiative Depopulation des ersten angeregten Zustandes ist daher bevorzugt. Der Unterschied beider Ratenkonstanten ist für die Verbindung **15e** am größten, was sich entsprechend in der hohen Quantenausbeute widerspiegelt. Im Gegensatz dazu resultieren die geringeren Quantenausbeuten der Verbindungen **15b** und **15c** aus einer höheren nicht-strahlenden als strahlenden Ratenkonstante. Für die carbonylsubstituierte Verbindung **15b** ist k_{nr} um eine Größenordnung höher als k_r. Weniger gering ist der Unterschied zwischen der strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstante der Verbindung **15c**. Diese sind kompetitiv in derselben Ordnung und nahezu gleich groß.

Die Lösungsmittelpolarität beeinflusst nicht nur die Emissionsmaxima, sondern auch die Lumineszenzlebensdauern. Es liegen weiterhin monoexponentielle Abklingkurven für alle Verbindungen vor. Die Lebensdauern der Verbindungen nehmen mit der zunehmenden bathochromen Verschiebung der Emission zu. Dies entspricht zunächst den Erwartungen.[99] Davon ausgenommen sind die Verbindungen **15b** und **15c**. Für diese Verbindungen werden kürzere Lebensdauern als in Toluol gemessen. Dies ist möglicherweise auf ein anderes Konformer zurückzuführen, das mehr nicht-strahlende Desaktivierungspfade eröffnet. Die nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} der Verbindung **15b** unterscheidet sich um zwei Ordnungen von der strahlenden Ratenkonstante k_r. Einen solchen signifikanten Unterschied weist keine der weiteren Verbindungen auf (Tabelle 24). Für die Verbindung **15c** wird ebenso ein deutlicher Unterschied zwischen den Ratenkonstanten verzeichnet. K_{nr} ist fast viermal höher als k_r, obwohl beide kompetitiv in derselben Ordnung sind. Die Ratenkonstanten der Verbindungen **15a** und **15e** hingegen sind nahezu gleich groß. Ein bevorzugter

Desaktivierungspfad ist daher nicht festzustellen. Für die trifluormethyl-substituierte Verbindung **15d** ist wiederum ein Unterschied von einer Größenordnung zu berichten. Der erste angeregte Zustand wird vorwiegend durch nicht-strahlende Desaktivierungspfade depopuliert.

Tabelle 24: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **15** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
15a	0.62	4.50	$1.38 \cdot 10^8$	$8.44 \cdot 10^7$
15b	0.11	3.50	$3.14 \cdot 10^7$	$2.54 \cdot 10^8$
15c	0.50	1.29	$3.38 \cdot 10^8$	$3.88 \cdot 10^8$
15d	0.73	1.96	$3.72 \cdot 10^8$	$1.38 \cdot 10^8$
15e	0.88	3.26	$2.70 \cdot 10^8$	$3.68 \cdot 10^7$
In Dichlormethan				
15a	0.39	6.86	$5.69 \cdot 10^7$	$8.89 \cdot 10^7$
15b	0.02	2.03	$9.85 \cdot 10^6$	$4.83 \cdot 10^8$
15c	0.21	1.14	$1.84 \cdot 10^8$	$6.93 \cdot 10^8$
15d	0.29	4.48	$7.14 \cdot 10^7$	$1.52 \cdot 10^8$
15e	0.49	10.52	$4.66 \cdot 10^7$	$4.85 \cdot 10^7$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.6.3.2.1 Protonierungsstudie

Durch Protonierung verändert sich das Absorptionsverhalten der Verbindungen **15**. Dieser Effekt wird als Acidochromie bezeichnet und wurde exemplarisch an der Verbindung **15e** untersucht.[135,136] Durch die Zugabe von Trifluoressigsäure in Dichlormethan zeigt sich eine bathochrome Acidochromie (Abbildung 69).

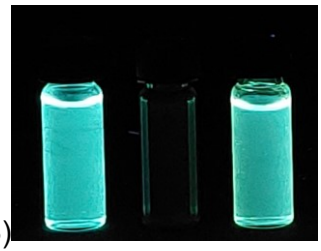
A)  B) 

Abbildung 69: Unprotonierte, protonierte und deprotonierte Verbindung **15e** in Dichlormethan unter Tageslicht (A) und UV-Licht von 365 nm (B).

Diese wurde durch die Aufnahme der Absorptionsspektren der Verbindung **15e** bei verschiedenen p*H*-Werten untersucht. Eine Verringerung des p*H*-Wertes bewirkt eine Abnahme des Absorptionsmaximums bei 337 nm und eine gleichzeitige Zunahme des bathochrom verschobenen Absorptionsmaximums bei 418 nm. Die Acidochromie wird von zwei isosbestischen Punkten begleitet (Abbildung 70).

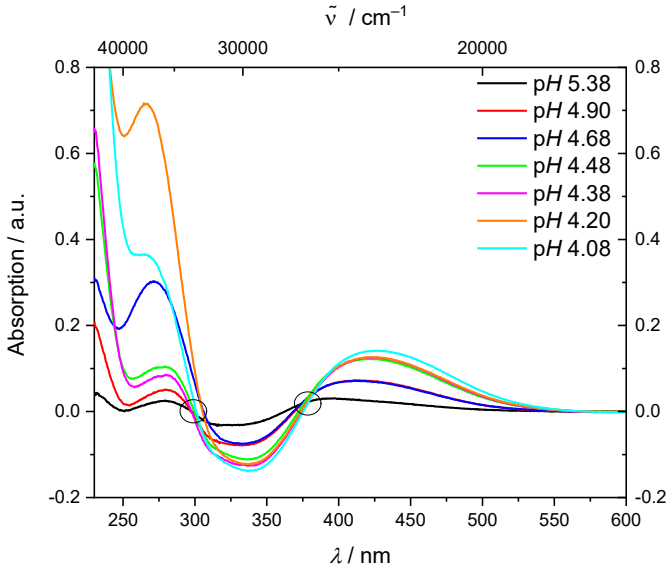


Abbildung 70: Differenzspektren für die Absorptionsspektren von Verbindung **15e** mit zunehmenden Mengen an Trifluoressigsäure.

Durch Auftragung der protonierungsabhängigen Absorptionsintensitäten bei 418 nm und 337 nm werden zwei Titrationskurven mit einem gemeinsamen Schnittpunkt erhalten (Abbildung 71). Da Trifluoressigsäure eine starke Säure ist, gleicht der p*H*-Wert dem pK_s-Wert. Der pK_s-Wert der Verbindung **15e+H$^+$** wird mit 4.64 bestimmt. Im Vergleich zu 3-Cyanopyridin mit einem pK_s-Wert von 1.39 ist der Chromophor **15e** eine schwächere Säure.[140] Der Triphenylamin-Donor wirkt sich maßgeblich auf diese Stoffeigenschaft aus.

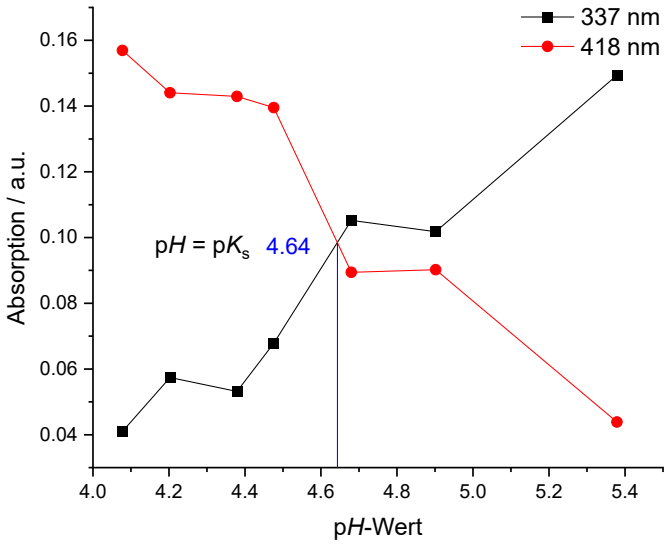


Abbildung 71: Bestimmung des pK_s-Werts von **15e** durch Auftragen der Absorptionsintensität bei 337 und 418 nm gegen den p*H*-Wert.

3.6.3.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Zur Bestimmung der ΔE_{ST}-Werte in Lösung wurden die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen in Toluol bei 77 K herangezogen. Aus dem onset-Wert wurde der energetische Abstand zwischen dem ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 und dem Triplett-Zustand T_1 abgeschätzt.[25] Die Spektren sind in Abbildung 72 dargestellt. Bei den Verbindungen ist zunächst eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz bei 77 K gegenüber der Fluoreszenz bei 293 K zu erkennen. Dies ist auf die Minimierung von Rotationen und Stoßprozessen im glasartigen Zustand zurückzuführen.[25,82] Die Energie wird daher in Form von Strahlung bei einer höheren Energie abgegeben. Außerdem kann bei manchen Fluoreszenzspektren bei tiefer Temperatur eine zweite Emissionsbande niedrigerer Energie beobachtet werden. Werden die dazugehörigen Phosphoreszenzspektren betrachtet, ist zu erkennen, dass es sich dabei um ein Artefakt der Phosphoreszenz handeln muss, da die Lage der Maxima übereinstimmt. Eine andere Möglichkeit wäre das Auftreten eines weiteren Konformers, das nur im Glaszustand beobachtet wird.

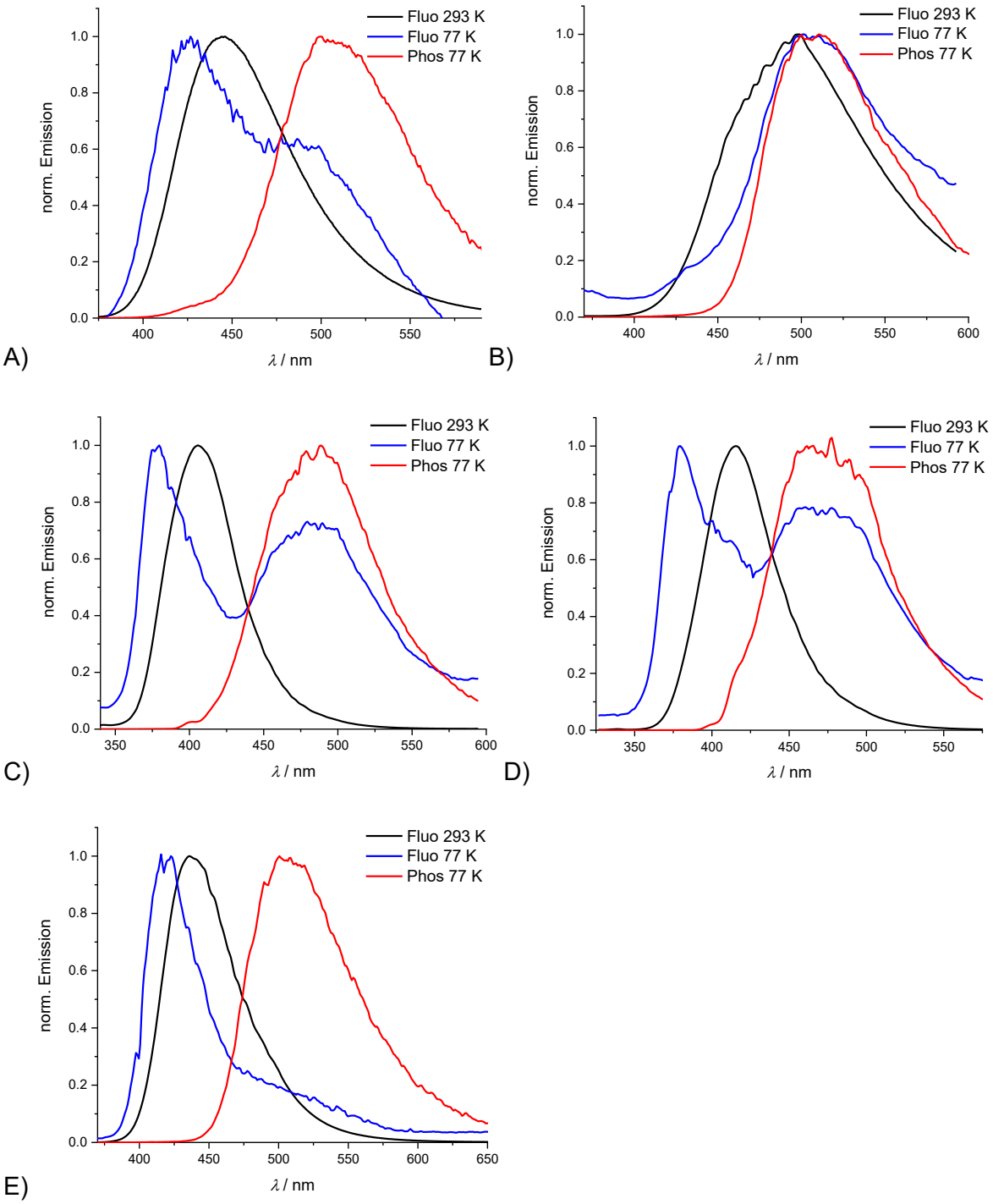


Abbildung 72: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **15** in Toluol bei 293 K und 77 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} =$\lambda_{max,abs}$.

Mit der zuvor beschriebenen Methode, wurden ΔE_{ST}-Werte von 0.32 (**15b**) bis 0.51 eV (**15c**) ermittelt (Tabelle 25). Damit zeigt sich im Vergleich zur *meta*-Substitution der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore eine leichte Verringerung der ΔE_{ST}-Werte. Die *ortho*-Substitution führt zu einer stärkeren Verdrillung, sodass die beteiligten Grenzorbitale stärker separiert werden. Dies resultiert wiederum in einem niedrigeren ΔE_{ST}-Wert.

Tabelle 25: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **15** in Toluol.

Verbindung	ΔE_{ST} / eV
15a	0.43
15b	0.32
15c	0.51
15d	0.47
15e	0.44

Die Verbindung **15b** weist mit 0.32 eV den niedrigsten Wert dieser Triphenylamin-Pyridin-Chromophore auf. Theoretisch könnte diese Verbindung TADF-Eigenschaften besitzen. Daher erfolgte eine weitere Charakterisierung hinsichtlich dieser TADF-Eigenschaften zunächst in Lösung. Dazu wurde das Emissionsspektrum zuerst in nicht-entgastem und anschließend in entgastem Toluol bei 293 K aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass durch den Ausschluss von Sauerstoff eine höhere Emissionsintensität erreicht werden kann (Abbildung 73).

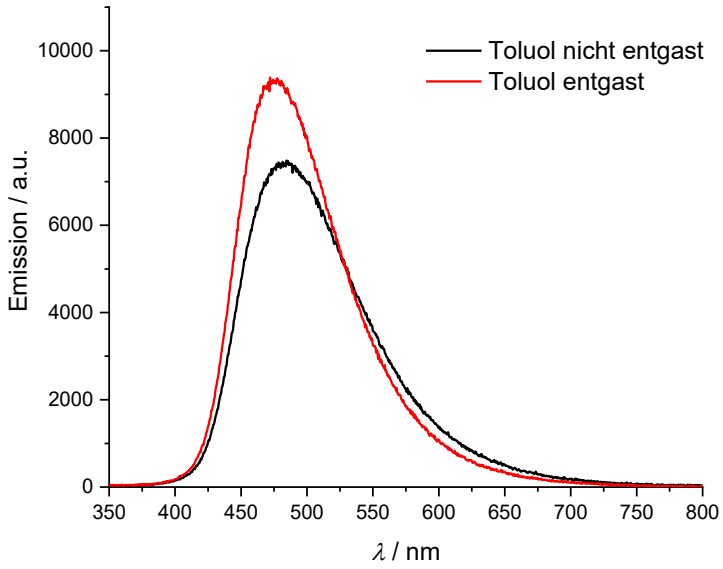


Abbildung 73: Emissionsspektren der Verbindung **15b** in entgastem und nicht-entgastem Toluol. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**15b**) = 10^{-6} M, T = 293 K.

Dies kann ein Hinweis auf eine Beteiligung des Triplett-Zustandes sein, da dieser durch Sauerstoff gelöscht wird. Allerdings kann auch der Singulett-Zustand durch den Singulett-Sauerstoff gelöscht werden, sodass hier keine eindeutige Aussage möglich ist. Die Emissionsintensität nimmt um 21 % zu. Dies ist eher eine geringe Zunahme, jedoch ist der ΔE_{ST}-Wert dieser Verbindung noch sehr hoch, um ein sehr effizientes reverses Intersystem Crossing zu erreichen. Die Lumineszenzlebensdauer wurde dennoch in nicht-entgastem und entgastem Toluol untersucht (Abbildung 74). Es ist eine leichte Verlängerung der

Lumineszenzlebensdauer von 3.50 auf 3.75 ns zu erkennen. Allerdings ist dies kein ausreichender Hinweis auf in Lösung vorliegende TADF-Eigenschaften.

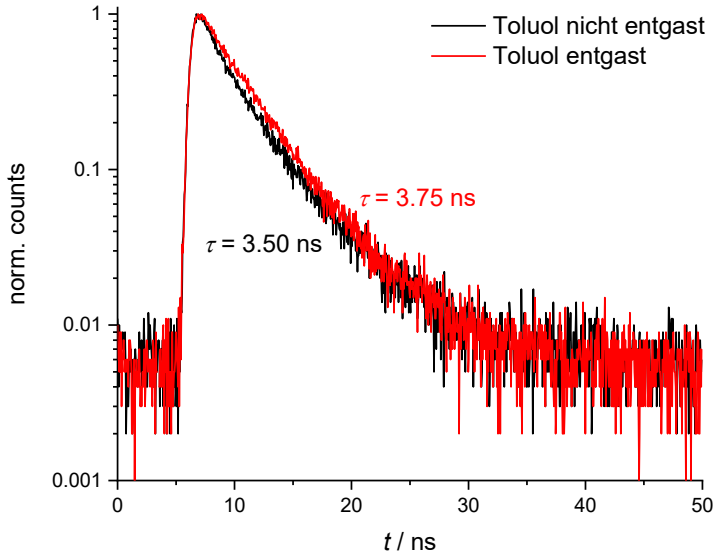


Abbildung 74: Abklingkurven der Emission der Verbindung **15b** in entgastem und nicht-entgastem Toluol. λ_{det} = 499 nm.

Eine weitere Charakterisierung hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften erfolgte daher in einem 1wt% PMMA-Film. Die Verbindung wurde zeitaufgelöst und temperaturabhängig spektroskopisch untersucht. Zunächst wurde der ΔE_{ST}-Wert der Verbindung **15b** in dem PMMA-Film durch Aufnahme der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 80 K ermittelt (Abbildung 75).

Das Fluoreszenzspektrum weist ein Maximum bei 492 nm auf. Die Phosphoreszenz ist bathochrom dazu verschoben und besitzt ein Maximum bei 510 nm. Aus diesen Messungen ergibt sich über die onset-Werte der Kurven ein ΔE_{ST}-Wert von 0.06 eV. Daher ist anzunehmen, dass die Verbindung **15b** eingebettet in eine Matrix eine verzögerte Emission aufweisen kann.

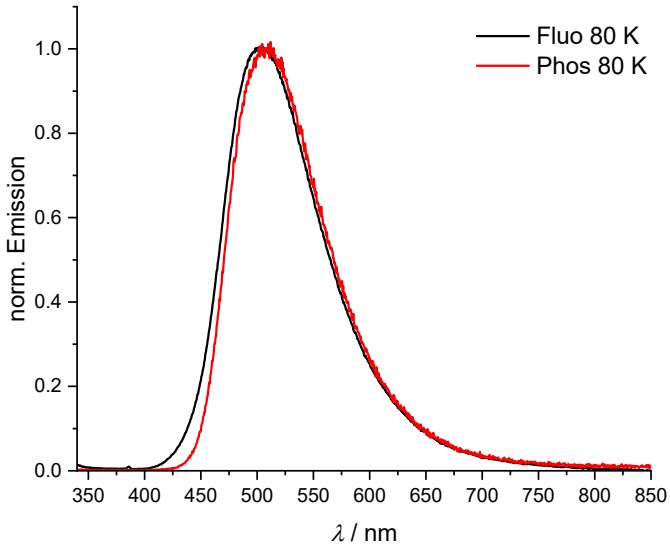


Abbildung 75: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum der Verbindung **15b** in einem 1wt%-PMMA-Film bei 80 K.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden daher gated Emissionsspektren dieser Verbindung bei 300 K aufgenommen (Abbildung 76). Das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei 300 K liegt wiederum bei 492 nm. Die verzögerte Emission besitzt ebenso ein Maximum bei 492 nm. Außerdem überlappen die Spektren vollständig, sowohl im Anstieg als auch im Abklingen der Emission. Dies belegt, dass die verzögerte Emission aus demselben bzw. einem energetisch sehr nah liegenden Zustand stammt. Damit handelt es sich bei Verbindung **15b** vermutlich um einen TADF-Emitter.

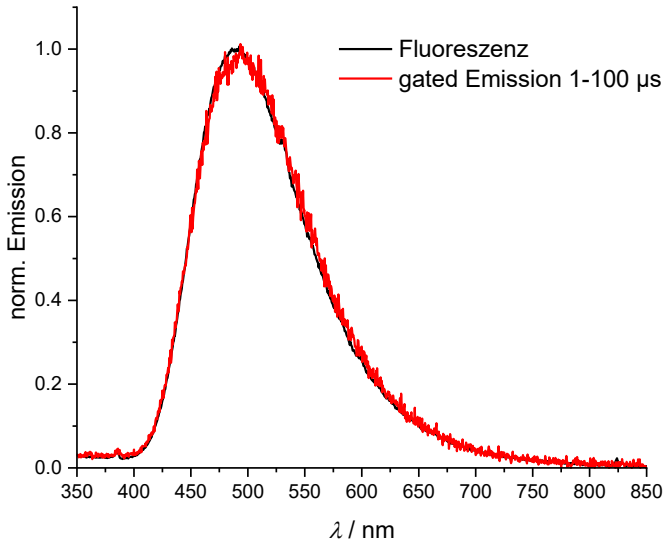


Abbildung 76: Fluoreszenz- und gated Emissionsspektren der Verbindung **15b** in einem 1wt% PMMA-Film T = 300 K.

Des Weiteren wurde die Lebensdauer der verzögerten Emission ermittelt. In Abbildung 77 ist eindeutig zu erkennen, dass bei 80 K keine langlebige Komponente detektiert werden kann. Demgegenüber steht ein deutliches Abklingen der verzögerten Emission bei 300 K. Die aus der Abklingkurve ermittelte Lebensdauer beträgt zum einen für die prompte Fluoreszenz 6 ns und für die verzögerte Emission 1.5 µs.

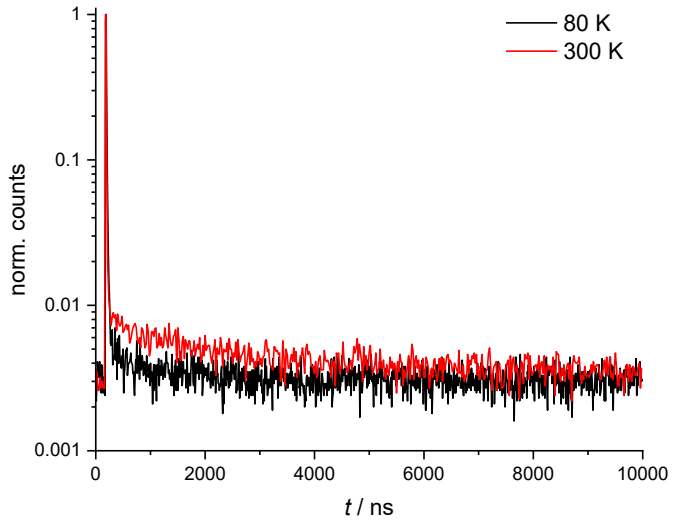


Abbildung 77: Abklingkurven der Emission der Verbindung **15b** in einem 1wt% PMMA-Film bei 80 K und 300 K. λ_{det} = 492 nm.

Anhand der temperaturabhängigen Emissionsspektren kann eine weitere Charakterisierung erfolgen. Wie deutlich zu erkennen ist, nimmt die Intensität mit zunehmender Temperatur ab. Das Emissionsmaximum verschiebt sich zudem hypsochrom. Dies ist ein Hinweis auf TADF-Eigenschaften.

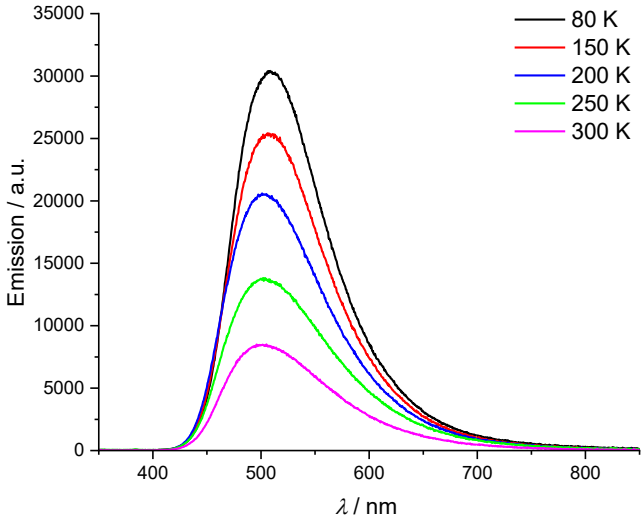


Abbildung 78: Temperaturabhängige Emissionsspektren der Verbindung **15b** in einem 1wt% PMMA-Film.

3.6.4 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode durchgeführt. Zunächst wurde die Geometrie mittels des Funktionales cam-B3LYP[141] und dem Pople Basissatz 6-31+G*[101] optimiert. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT[102–106] Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums (PCM)[102–109] mit Toluol als Lösungsmittel berechnet. Dazu wurde die Kombination des cam-B3LYP Funktionals[141] und des Pople 6-31+G* Basissatzes[101] verwendet. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima lassen sich gut reproduzieren. Für die Verbindungen **15a**, **15b** und **15e** kann die längstwellige Absorptionsbande dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden. Dieser ist bei den Verbindungen **15a** und **15b** dominierender als bei der Verbindung **15e** und wird zudem vor allem von dem HOMO-LUMO+1-Übergang begleitet. Beide Übergänge weisen einen intensiven CT-Charakter auf. Dies stützt die experimentellen Befunde der photophysikalischen Messungen, die ebenfalls auf einen CT-Charakter hinweisen. Dem längstwelligen Absorptionsmaximum der Verbindung **15c** hingegen kann der HOMO-LUMO+2-Übergang zugeordnet werden. Dieser weist auf einen LE-Charakter hin, der auf dem Triphenylamin-Donor lokalisiert ist. Die im Vergleich zu den anderen Verbindungen geringe *Stokes*-Verschiebung deutet ebenso auf einen weniger ausgeprägten CT- bzw. einen LE-Charakter hin. Für die Verbindung **15d** liegt wiederum ein CT-Charakter vor. Die längstwellige Absorptionsbande kann dem HOMO-LUMO+1-Übergang zugeordnet werden (Tabelle 26).

Das Kohn-Sham-Diagramm verdeutlicht die Verteilung der Koeffizientendichte für die längstwelligen Absorptionsmaxima (Abbildung 79). Bei den Verbindungen **15a**, **15b**, **15d** und **15e** ist die Koeffizientendichte des LUMO bzw. LUMO+1 vollständig auf dem Pyridin-Akzeptor lokalisiert. Die Koeffizientendichte des HOMO ist derweil für alle Verbindungen auf dem Triphenylamin-Donor lokalisiert. Dieser Befund unterstreicht den ausgeprägten CT-Charakter der zuvor beschriebenen Verbindungen. Für die Verbindung **15c** wird sehr deutlich, dass der lokal angeregte Zustand auf dem Triphenylamin-Donor lokalisiert ist. Aus den geometrieoptimierten Strukturen wird zudem ersichtlich, dass die Verbindung **15c** deutlich stärker verdrillt ist. Der Torsionswinkel zwischen dem Triphenylamin-Donor und dem Pyridin-Akzeptor beträgt 80°. Dieser ist bei den anderen Verbindungen deutlich geringer. Des Weiteren werden vor allem die LUMO-Energien durch den Substituenten beeinflusst, während die energetische Lage des HOMO nahezu unverändert bleibt. Besonders der Cyano- und der Formylsubstituent erniedrigen das LUMO energetisch, woraus kleinere energetische Abstände

zwischen den Grenzorbitalen resultieren und die Absorption bei einer längeren Wellenlänge erfolgt.

Tabelle 26: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **15** in Toluol (cam-B3LYP, 6-31+G*).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	**Oszillatorstärke *f***	**Dominierende Beiträge**
15a	330	311	0.4126	HOMO → LUMO (57 %)
				HOMO → LUMO+1 (20 %)
	308	294	0.0324	HOMO → LUMO+2 (80 %)
15b	386	354	0.0576	HOMO → LUMO (58 %)
				HOMO-6 → LUMO (11 %)
	342	316	0.0708	HOMO-6 → LUMO (42 %)
				HOMO → LUMO (26 %)
	308	294	0.0323	HOMO → LUMO+2 (74 %)
15c	308	293	0.0322	HOMO → LUMO+2 (74 %)
				HOMO → LUMO (9 %)
15d	307	296	0.5382	HOMO → LUMO+1 (54 %)
				HOMO → LUMO+4 (38 %)
15e	341	312	0.4413	HOMO → LUMO (48 %)
				HOMO → LUMO+1 (29 %)
				HOMO → LUMO+4 (12 %)
	307	294	0.0800	HOMO → LUMO+2 (56 %)
				HOMO → LUMO+1 (19 %)

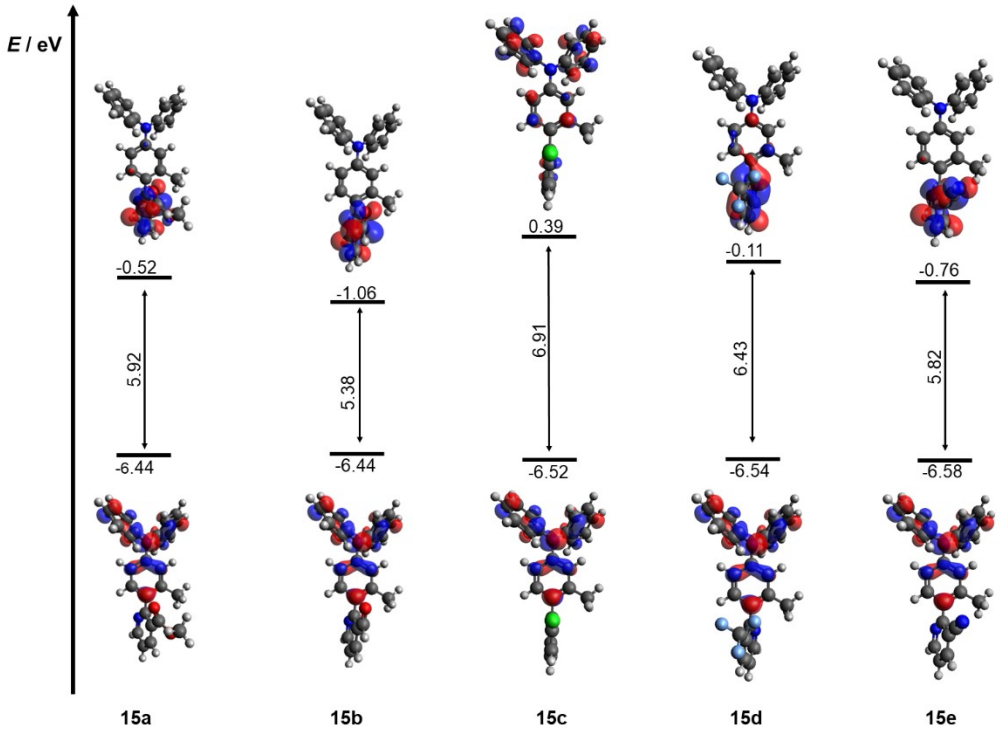


Abbildung 79: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **15** (Gaussian 16 cam-B3LYP/6-31+G*, PCM-Lösungsmittel Toluol, Isoflächenwert = 0.04 a.u.) und berechnete HOMO- und LUMO-Energien (für Verbindung **15c** bzw **15d** ist das LUMO+2 bzw. LUMO+1 dargestellt), einschließlich Energiedifferenzen.

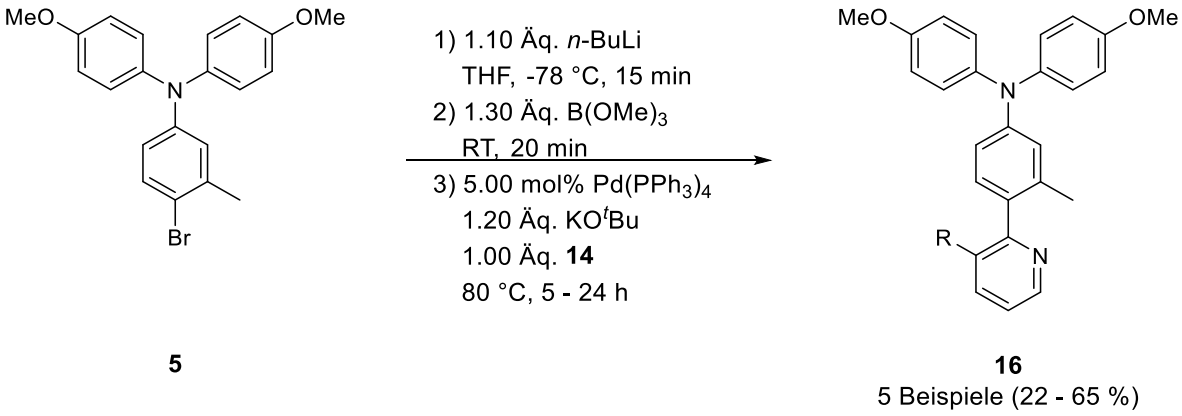
3.6.5 Fazit

Eine Reihe neuartiger konformativ verdrillter Triphenylamin-Chromophore auf Pyridinbasis mit *ortho*-Substitution lässt sich leicht über eine BLEBS-Sequenz in moderaten bis guten Ausbeuten darstellen. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden im Festkörper, im 1wt% PMMA-Film und in Lösung untersucht. Alle Verbindungen weisen moderate Quantenausbeuten auf, die durch eine Einbettung in die PMMA-Matrix deutlich erhöht werden können. Während die Absorption nahezu unabhängig von der Lösungsmittelpolarität ist, können für die Emission große *Stokes*-Verschiebungen ermittelt werden. Die Verbindungen weisen sowohl im Festkörper als auch in Lösung blaue bzw. himmelblaue Emissionen auf. Besonders stark bathochrom verschoben ist die Emission der carbonylsubstituierten Verbindung **15b**. Zudem konnten breite Emissionsbanden festgestellt werden, was auf einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes zurückzuführen ist. Durch TD-DFT-Rechnungen konnte dies für die Verbindungen **15a**, **15b**, **15d** und **15e** belegt werden. Die Verbindung **15c** weist hingegen einen LE-Charakter auf, der vornehmlich auf dem Triphenylamin lokalisiert ist. Die Quantenausbeuten in Toluol sind moderat bis gut mit Werten bis zu 0.88. Über Tieftemperaturmessungen konnte für die Verbindung **15b** in Lösung ein ΔE_{ST}-Wert von 0.32 eV ermittelt werden. Eine weitere Untersuchung in entgaster Lösung ergab eine Intensitätssteigerung der Emission. Eine klare Aussage über mögliche TADF-Eigenschaften in Lösung konnte allerdings nicht getroffen werden. Daher erfolgte die weitere Charakterisierung im 1wt% PMMA-Film. In der Matrix weist Verbindung **15b** ebenfalls einen sehr geringen ΔE_{ST}-Wert von 0.06 eV auf. Über gated Emissionsspektren konnte eine verzögerte Emission nachgewiesen werden. Diese verzögerte Emission weist eine Lebensdauer von 1.5 µs auf. Anhand der temperaturabhängigen Emissionsspektren können für diese Verbindung TADF-Eigenschaften angenommen werden.

3.7 Triphenylamin-Pyridin-Chromophore III

3.7.1 Synthese

Um die photophysikalischen Eigenschaften der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore weiter im Hinblick auf mögliche TADF-Eigenschaften zu modifizieren, wurde ein stärkerer Triphenylamin-Donor in der BLEBS-Sequenz mit den 2,3-disubstituierten Pyridinen **14** eingesetzt. Unter den bereits etablierten Reaktionsbedingungen konnten die Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **16** in moderaten Ausbeuten von 22 – 65 % dargestellt werden (Schema 23).



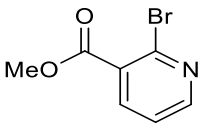
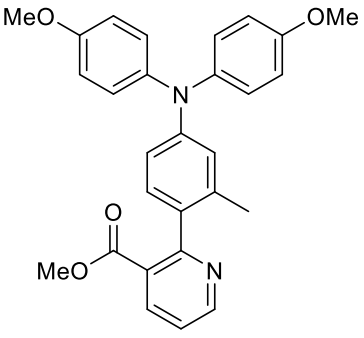
5

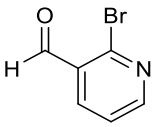
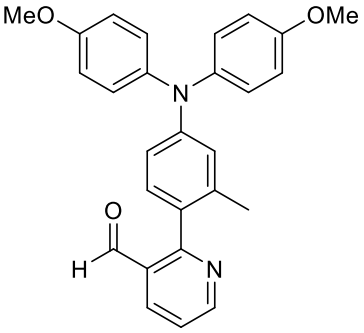
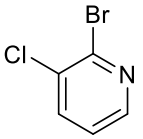
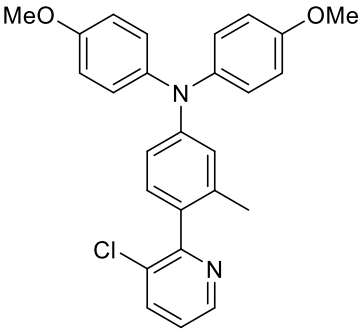
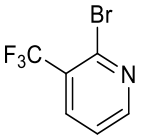
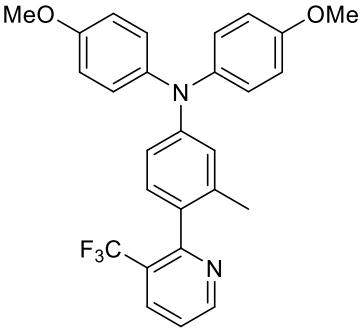
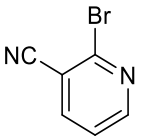
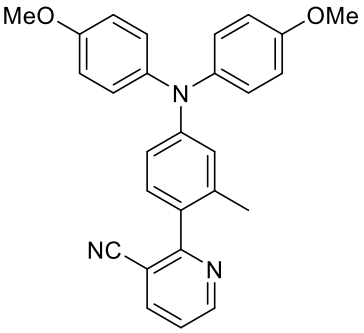
16
5 Beispiele (22 - 65 %)

Schema 23: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **16**.

Die eingesetzten 2-Brompyridine sowie die daraus resultierenden Triphenylamin-Pyridin-Chromophore sind nochmals in Tabelle 27 dargestellt. Aufgrund der erschwerten Reinigung der carbonylsubstituierten Verbindung **16a** ist die Ausbeute für diesen Chromophor etwas geringer.

Tabelle 27: Übersicht über die dargestellten Triphenylamin-Pyridin-Chromophore **16**.

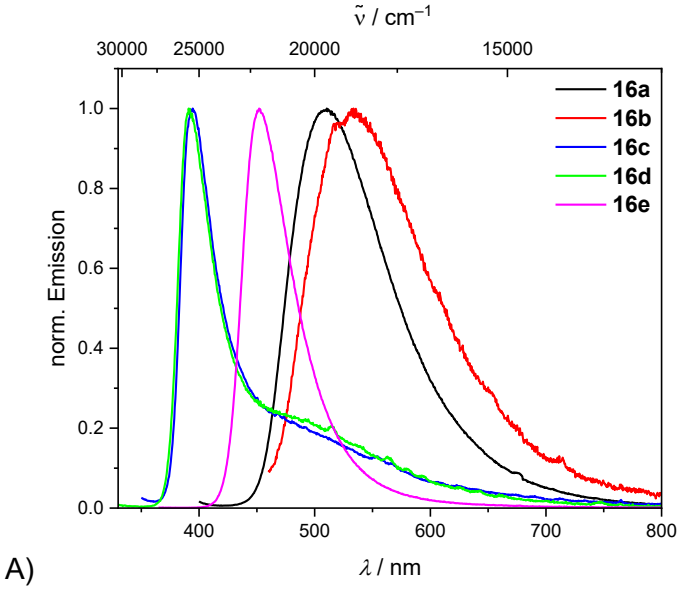
Eintrag	Pyridin	Triphenylamin-Pyridin-Chromophor	Ausbeute
1	 **14a**	 **16a**	22 %

2	 **14b**	 **16b**	47 %
3	 **14c**	 **16c**	37 %
4	 **14d**	 **16d**	37 %
5	 **14e**	 **16e**	65 %

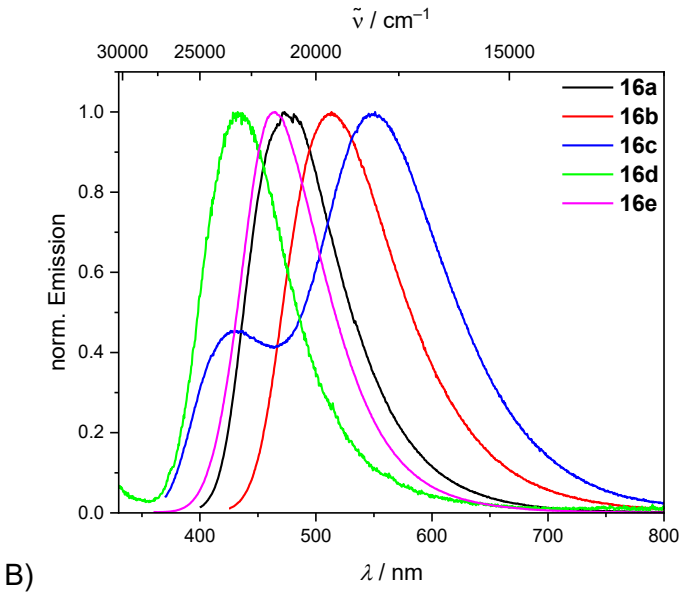
3.7.2 Photophysikalische Eigenschaften

3.7.2.1 Festkörperemission

Die erhaltenen Verbindungen **16** fluoreszieren im Festkörper bei Bestrahlung mit UV-Licht. Die Festkörperemission wurde daher mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie genauer untersucht. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 80 dargestellt.



A)



B)

Abbildung 80: Emissionsspektren der Verbindungen **16**. A) Im Festkörper. B) Im 1wt% PMMA-Film (T = 293 K).

Da es sich ebenfalls um potentielle Emitter für OLED Devices handelt, wurden die elektronischen Eigenschaften auch in einer PMMA-Matrix untersucht. Die Emissionsmaxima im Festkörper sind stark durch die Substituenten beeinflusst. Die Emissionen liegen zwischen

391 (**16d**) und 533 nm (**16b**). Besonders fällt die starke bathochrome Verschiebung der carbonylsubstituierten Verbindungen **16a** und **16b** auf. Die Verbindungen **16c-e** sind hingegen hypsochrom dazu verschoben. Der Akzeptorcharakter des Pyridins ist bei der cyanosubstituierten Verbindung **16e** am stärksten ausgeprägt. Die Substituenten des Pyridins der Verbindungen **16c** und **16d** weisen ähnliche Akzeptorstärken auf, da die Emissionen nahezu dasselbe Maximum besitzen. Die Quantenausbeuten der Verbindungen sind gering bis moderat und betragen zwischen 0.01 (**16b**,**c**) und 0.40 (**16a**).

Eine weitere Charakterisierung der Emissionsbanden kann über die FWHM-Werte erfolgen. Diese sind vor allem für die Verbindungen **16c-e** kleiner als 3000 cm^{-1} (Tabelle 28). Die Farbgebung durch diese Verbindung ist dementsprechend sehr klar. Die schmalen Emissionsbanden weisen zudem auf einen LE-Charakter des angeregten Zustandes hin. CIE-Koordinaten beschreiben den Farbeindruck nochmals qualitativ. Für die Verbindungen **16a** und **16b** liegt ein grünlich-gelber Farbeindruck vor, wohingegen die Verbindungen **16c-e** im blauen Bereich emittieren (Abbildung 81A).

Durch Einbettung in eine PMMA-Matrix lassen sich die Emissionen beeinflussen. Sie werden für die carbonylsubstituierten Verbindungen **16a** und **16b** hypsochrom verschoben (Tabelle 28). Dies kann auf die durch Rigidisierung verminderten nicht-strahlenden Desaktivierungspfade zurückgeführt werden.[117] Dadurch erfolgt die Emission aus einem energetisch höheren Zustand. Für die Verbindungen **16c-e** wird eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima beobachtet. Der chlorsubstituierte Chromophor **16c** weist zudem ein zweites Emissionsmaximum bei 550 nm auf. Bei Bestrahlung der Probe mit UV-Licht verfärbt sich der PMMA-Film gelblich. Diese Verfärbung ist ein Indikator für eine mögliche Photoreaktion, in der die Chlor-Kohlenstoffbindung homolytisch gespalten wird. Die Quantenausbeuten nehmen durch die Rigidisierung für jede der Verbindungen deutlich zu und erhöhen sich auf bis zu 0.88 (**16a**).

Ebenso mit der Verschiebung der Emissionsmaxima ist eine Verbreiterung der Banden einhergehend. Die FWHM-Werte liegen zwischen 3768 (**16e**) und 4471 cm^{-1} (**16c**). Für keine Verbindung liegt innerhalb dieser Matrix ein klarer Farbeindruck vor. Qualitativ durch die CIE-Koordinaten beschrieben, liegen grün-gelbliche Farbeindrücke für die Verbindungen **16b** und **16c** vor, wohingegen dunkelblaue bis himmelblaue Emissionen für die Verbindungen **16a, d** und **16e** beobachtet werden (Abbildung 81B).

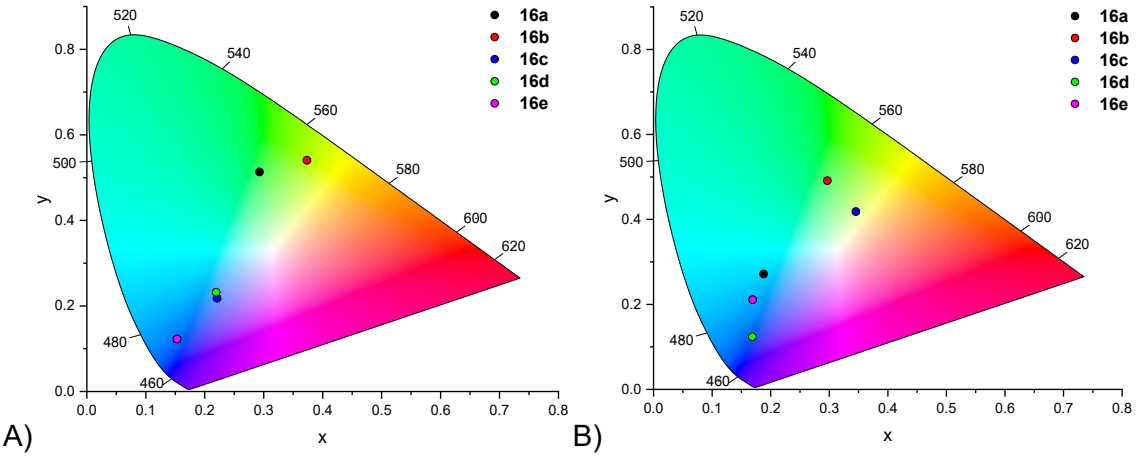


Abbildung 81: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **16**. **A)** Im Festkörper. **B)** Im 1wt% PMMA-Film.

Tabelle 28: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **16** im Festkörper und im PMMA-Film.

Verbindung	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
16a	511 (0.40)	3698 (0.46)	0.293, 0.513
16b	533 (0.01)	4152 (0.51)	0.373, 0.541
16c	395 (<0.01)	2357 (0.30)	0.221, 0.218
16d	391 (0.05)	2415 (0.30)	0.219, 0.232
16e	452 (0.28)	2386 (0.30)	0.153, 0.123
Im PMMA-Film			
16a	473 (0.88)	4007 (0.49)	0.188, 0.272
16b	514 (0.37)	4034 (0.50)	0.297, 0.491
16c	431 550	4471 (0.56)	0.345, 0.419
16d	433 (0.29)	4432 (0.55)	0.169, 0.124
16e	465 (0.76)	3768 (0.47)	0.169, 0.211

3.7.2.2 Emission in Lösung

Die Verbindungen fluoreszieren zudem auch in Lösung. Zur Untersuchung ihrer Eigenschaften wurden die UV/Vis- und Emissionsspektren aufgenommen (Abbildung 82).

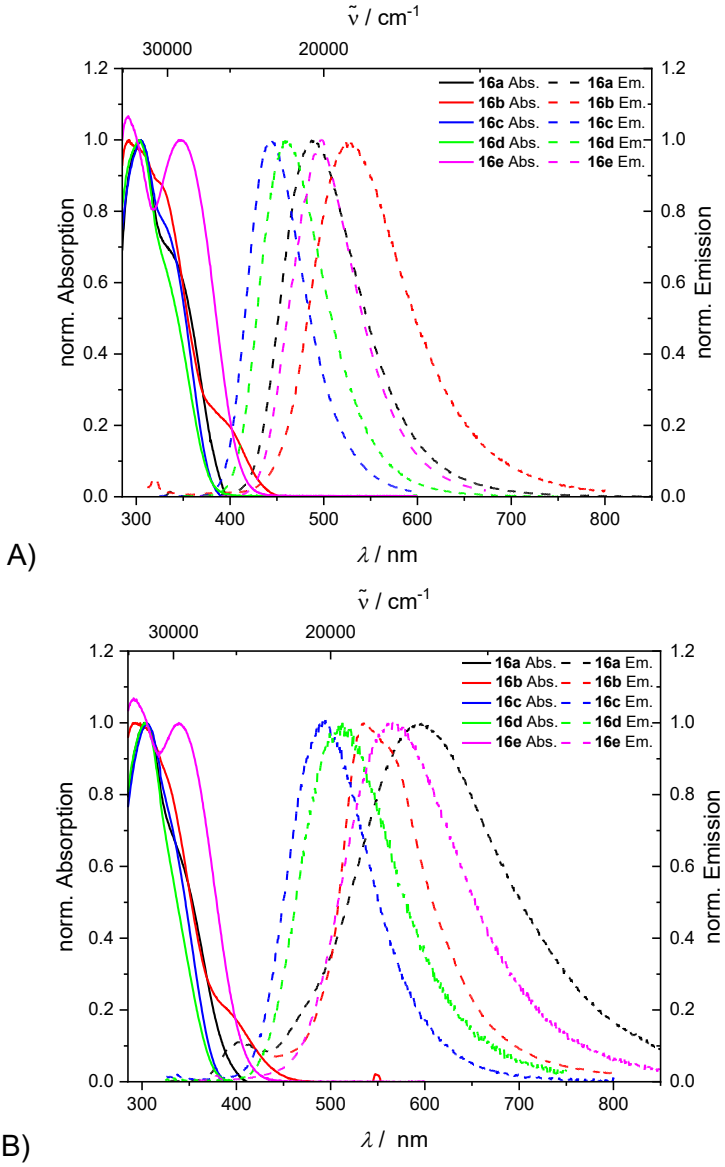


Abbildung 82: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **16** A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**16**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Absorptionsspektren der Verbindungen weisen in Toluol geringe Unterschiede abhängig vom Substitutionsmuster auf. Für die Verbindungen **16a-e** kann ein klar abgegrenztes Absorptionsmaximum zwischen 292 (**16e**) und 305 nm (**16a,c**) beobachtet werden. Die Extinktionskoeffizienten ε dieser Maxima betragen 15700 (**16e**) bis 24400 M^{-1} cm^{-1} (**16c**). Außerdem kann für jede der Verbindungen noch eine zusätzliche Schulter bei niedrigerer Energie beobachtet werden. Diese liegt jeweils zwischen 325 (**16b**) und 336 nm (**16a**). Für

diese Maxima sind die Extinktionskoeffizienten ε etwas niedriger und betragen zwischen 12000 (**16a**) und 18700 M^{-1} cm^{-1} (**16c**). Für die Verbindung **16e** liegt ein zweites klar definiertes Absorptionsmaximum bei 345 nm vor. Ein Trend bezüglich der Substituenten und deren Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten kann nicht manifestiert werden.

Die Emissionsspektren sind im Gegensatz dazu stark von dem Substituenten beeinflusst. Am weitesten hypsochrom verschoben (444 nm) ist die Emission der Verbindung **16c**. Dies weist auf den schwächsten Akzeptorcharakter des eingesetzten Chlorpyridins hin. Denn der Chlorsubstituent besitzt einen positiven mesomeren Effekt und erhöht daher die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Position. Dazu stark bathochrom verschoben sind die Emissionen der carbonylsubstituierten Verbindungen **16a,b** und der Verbindung **16e**. Diese besitzen folglich einen stärkeren Akzeptor. Dies kann mit dem negativen mesomeren Effekt der Substituenten belegt werden, welcher die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Position verringert und daher den Donor in den Verbindungen **16** schwächt. Durch eine entsprechende 2,3-Substitution des Pyridins ist es daher möglich die elektronischen Eigenschaften rational zu beeinflussen, da beide Substituenten in Konjugation zueinander gebracht werden können. Die Emissionsmaxima der Verbindungen **16a**, **16b** und **16e** liegen bei 490 nm, 529 nm und 497 nm. Damit können *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 15200 cm^{-1} für Verbindung **16e** erzielt werden, sofern die klar definierten Maxima betrachtet werden (Tabelle 29). Die Quantenausbeuten sind für alle Verbindungen eher gering und betragen zwischen 0.11 (**16b**) und 0.80 (**16e**).

Eine weitere Interpretation der Emissionsbanden kann über die FWHM-Werte erfolgen. Diese liegen zwischen 3252 (**16e**) und 3898 cm^{-1} (**16b**). Es sind damit breite Emissionsbanden, die in einem weniger klaren Farbeindruck resultieren. Es fällt auf, dass die carbonylsubstituierten Verbindungen hier wiederum die breitesten Banden aufweisen (Tabelle 29).

Qualitativ werden die Emissionsfarben durch die CIE-Koordinaten beschrieben. Eine tiefblaue Emission liegt für die Verbindungen **16c** und **16d** vor (Abbildung 83A). Weiter bathochrom verschoben in einem himmelblau emittieren die Verbindungen **16a** und **16e**. Durch die Verbindung **16b** wird ein grünlicher Farbeindruck erzielt.

Die Absorptionsspektren in Dichlormethan unterscheiden sich nicht merklich von denen in Toluol. Die Lage der Absorptionsmaxima ist nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Dies deutet auf einen unpolaren Grundzustand der Verbindungen **16** hin. Die eindeutig abgrenzbaren Absorptionsmaxima liegen zwischen 292 (**16e**) und 305 nm (**16c**). Die Extinktionskoeffizienten ε für diese Maxima betragen 16800 (**16e**) bis 23700 M^{-1} cm^{-1} (**16d**) und sind damit ähnlich hoch wie in Toluol. Die Verbindungen weisen zudem auch Schultern bei niedrigerer Energie auf, mit Ausnahme der Verbindung **16d**. Für die Schultern betragen

die Extinktionskoeffizienten ε 13200 (**16a**) bis 18200 M^{-1} cm^{-1} (**16c**). Für Verbindung **16e** liegt auch in Dichlormethan wieder ein eindeutiges Maximum bei 339 nm vor.

Die Emissionsspektren sind hingegen von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Die Emissionsmaxima der Verbindungen **16** liegen in Dichlormethan zwischen 494 (**16a**) und 568 nm (**16e**) und sind damit bathochrom zu den Maxima in Toluol verschoben. Es fällt zudem auf, dass die bathochrome Verschiebung für die Verbindung **16b** deutlich geringer ist als für die übrigen Verbindungen. Dies kann ein Hinweis auf einen LE-Charakter des ersten angeregten Singulett Zustandes hindeuten. Die *Stokes*-Verschiebungen für die Verbindungen sind angestiegen und betragen bis zu 16300 cm^{-1} für die Verbindungen **16a-d** und 16600 cm^{-1} für die Verbindung **16e** (Tabelle 29). Die Quantenausbeuten der Verbindungen nehmen ab und liegen zwischen 0.01 (**16b**) und 0.27 (**16d**). Vor allem für die carbonylsubstituierten Verbindungen sind sie sehr gering. Die zuvor guten Quantenausbeuten der Verbindungen **16c** und **16d** sind nur noch moderat mit 0.22 bzw. 0.27. Die Abnahme der Quantenausbeuten kann durch weitere Konformere begründet werden, die gegebenfalls in Dichlormethan besser stabilisiert werden und mehr nicht-strahlende Desaktivierungspfade eröffnen.

Die FWHM-Werte der Verbindungen nehmen zu, mit Ausnahme des Wertes für Verbindung **16b**. Sie betragen zwischen 3218 (**16b**) und 4348 cm^{-1} (**16e**). Diese Werte indizieren für die meisten Verbindungen einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes, der neben einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums auch durch höhere FWHM-Werte belegt wird. In Dichlormethan liegen nunmehr auch andere Farbeindrücke der Verbindungen vor. Die CIE-Koordinaten beschreiben diese als grün-bläulich für Verbindung **16c** und grün für Verbindung **16d**. Die verbleibenden Verbindungen **16a, b** und **16e** emittieren grün-gelblich bis hinein in den orangen Bereich (Abbildung 83B).

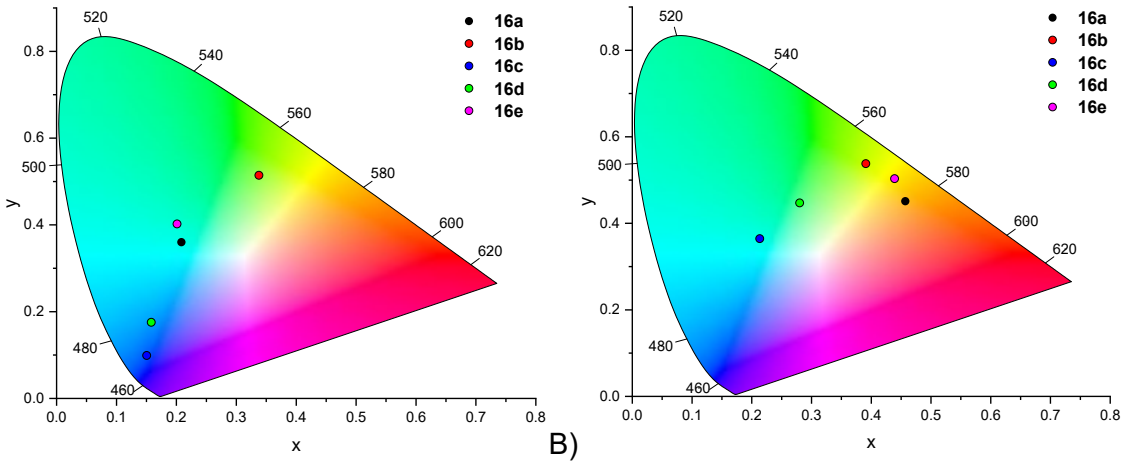


Abbildung 83: CIE-Diagramme der Emissionen der Verbindungen **16**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 29: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **16** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ **/ nm** (ε **/** M^{-1} **cm^{-1}**)	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	***Stokes*-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ **/ cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
16a	305 (16400) 336 (12000)	490 (0.41)	12400 9400	3833 (0.48)	0.208, 0.360
16b	293 (23000) 325 (20400) 390 (5200)	529 (0.11)	15200 11900	3989 (0.49)	0.338, 0.514
16c	305 (24400) 329 (18700)	444 (0.61)	10300 7900	3470 (0.43)	0.150, 0.099
16d	303 (20100) 327 (13700)	459 (0.70)	11200 8800	3672 (0.45)	0.158, 0.176
16e	292 (15700) 345 (14900)	497 (0.80)	14100 8900	3252 (0.40)	0.201, 0.402
In Dichlormethan					
16a	302 (19700) 335 (13200)	604 (0.02)	16300 10000	5041 (0.62)	0.457, 0.451
16b	293 (19200) 321 (16800)	537 (0.01)	15500 12500	3218 (0.40)	0.391, 0.538
16c	305 (23000) 324 (18200)	494 (0.22)	12500 10600	4065 (0.51)	0.213, 0.365
16d	304 (23700)	513 (0.27)	13400	4342 (0.54)	0.280, 0.447
16e	292 (16800) 339 (15700)	568 (0.07)	16600 11900	4348 (0.54)	0.439, 0.503

Die Lebensdauern geben auch bei diesen Verbindungen einen weiteren Einblick in die elektronischen Eigenschaften. In Toluol liegt für jede Verbindung eine monoexponentielle Abklingkurve vor (Abbildung 84A).

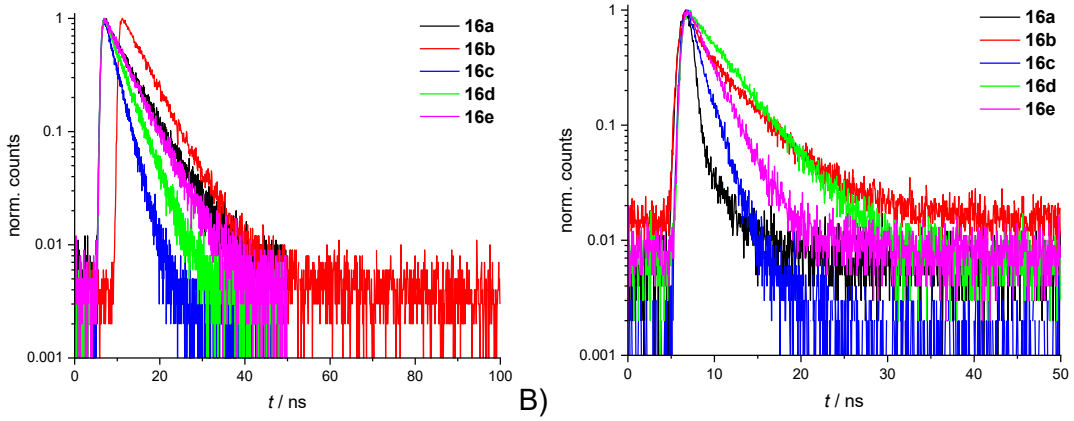


Abbildung 84: Abklingkurven der Emissionen der Verbindungen **16**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Die Lebensdauern liegen in dem zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Sie betragen zwischen 2.61 (**16c**) und 5.78 ns (**16a**). Die carbonylsubstituierten Verbindungen weisen dabei die längsten Lebensdauern auf. Unter Zuhilfenahme der Quantenausbeute konnten die strahlende (k_r) und nicht-strahlende Ratenkonstante (k_{nr}) ermittelt werden. Sie unterscheiden sich, mit Ausnahme der Verbindung **16c**, um eine Größenordnung. Für die Verbindungen **16a** und **16b** ist die nicht-strahlende Ratenkonstante größer als die strahlende Ratenkonstante. Dabei ist die Differenz beider Ratenkonstanten für Verbindung **16b** deutlich größer als für **16a**. Dies resultiert bei Verbindung **16b** in einer höheren Quantenausbeute. Für die Verbindungen **16d** und **16e** ist k_r größer als k_{nr} (Tabelle 30).

Betrachtet man die Lebensdauern in Dichlormethan, wird eine Abnahme bei nahezu allen Verbindungen beobachtet, davon ausgenommen ist Verbindung **16d**. Sie liegen zwischen 0.96 (**16a**) und 4.34 ns (**16d**). Für Verbindung **16a** nimmt die Lebensdauer am stärksten ab. Die Ratenkonstanten unterscheiden sich um eine bzw. zwei Größenordnungen. Lediglich für Verbindung **16c** sind sie kompetitiv in derselben Größenordnung (Tabelle 30). Allgemein nehmen die strahlenden Ratenkonstanten jedoch ab, sodass auch geringere Quantenausbeuten ermittelt wurden. Möglicherweise liegen in Dichlormethan andere Konformere dieser Verbindungen vor, welche eher nicht-strahlende Desaktivierungspfade eröffnen.

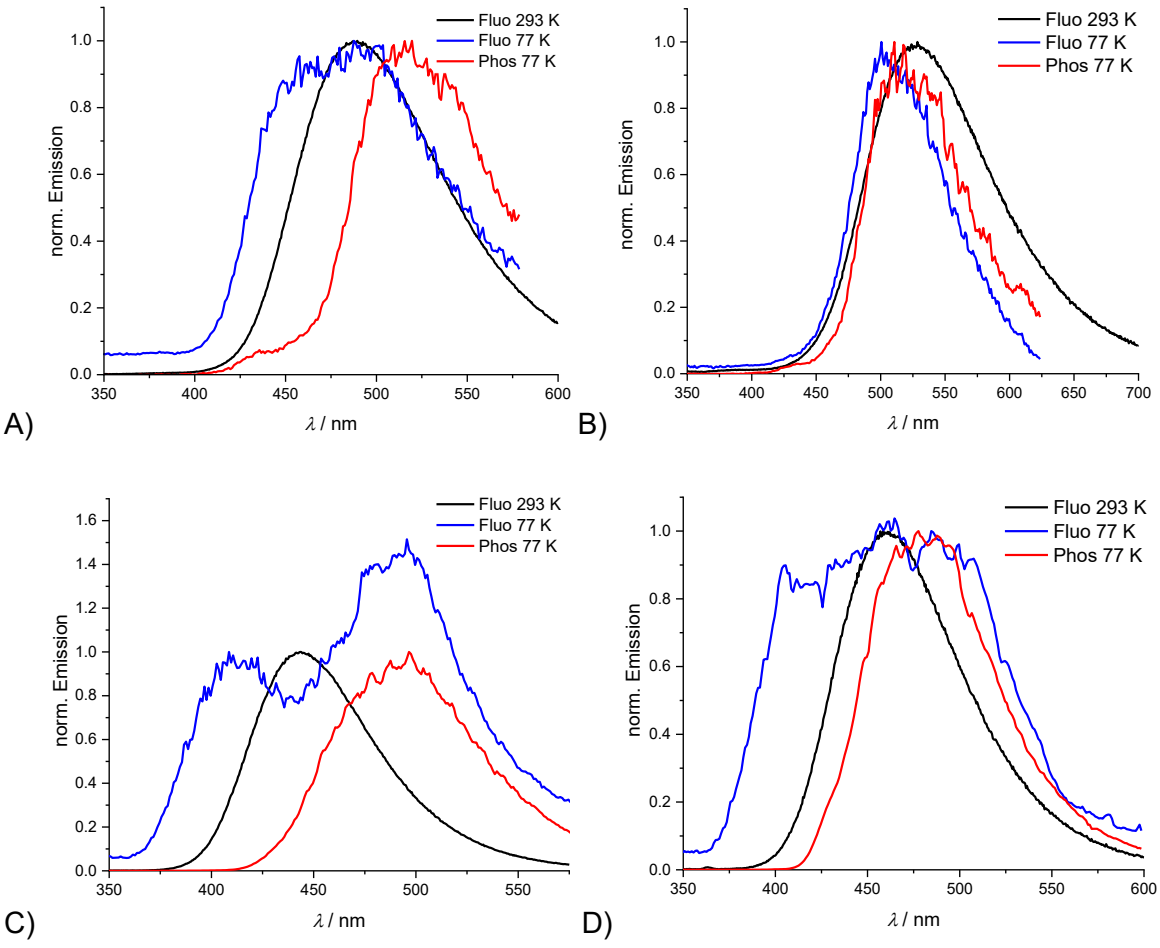
Tabelle 30: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **16** in Toluol und Dichlormethan.

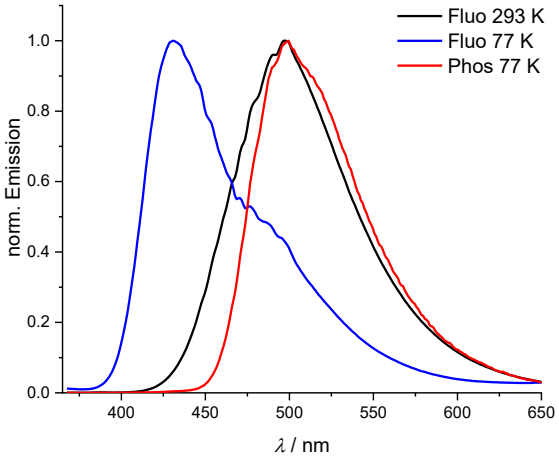
Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
16a	0.41	5.78	$7.09 \cdot 10^7$	$1.02 \cdot 10^8$
16b	0.11	5.70	$1.93 \cdot 10^7$	$1.56 \cdot 10^8$
16c	0.61	2.61	$2.34 \cdot 10^8$	$1.49 \cdot 10^8$
16d	0.70	4.09	$1.71 \cdot 10^8$	$7.33 \cdot 10^7$
16e	0.80	5.57	$1.44 \cdot 10^8$	$3.59 \cdot 10^7$
In Dichlormethan				
16a	0.02	0.96	$2.08 \cdot 10^7$	$1.02 \cdot 10^9$
16b	0.01	3.97	$2.52 \cdot 10^6$	$2.49 \cdot 10^8$
16c	0.22	1.45	$1.52 \cdot 10^8$	$5.38 \cdot 10^8$
16d	0.27	4.34	$6.22 \cdot 10^7$	$1.68 \cdot 10^8$
16e	0.07	2.51	$2.79 \cdot 10^7$	$3.71 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.7.2.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Um die Verbindungen auf mögliche TADF-Eigenschaften hin zu untersuchen, wurden Tieftemperaturmessungen in flüssigem Stickstoff bei 77 K durchgeführt. Durch Anlegen einer Tangente an den Anstieg des Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzspektrums bei 77 K wurden die onset-Werte ermittelt. Die energetische Differenz der onset-Werte entspricht als Abschätzung dem ΔE_{ST}-Wert.[25] Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren sind in Abbildung 85 dargestellt. Die Fluoreszenz bei 77 K ist für jede der Verbindungen hypsochrom gegenüber der Fluoreszenz bei Raumtemperatur verschoben. Dies ist auf die Minderung von Stoßprozessen, Translationen und Rotationen zurückzuführen.[25,82] Daher erfolgt die Emission bei einer höheren Energie. Die Phosphoreszenz ist gegenüber der Fluoreszenz bathochrom verschoben. Bei Verbindung **16e** entstammen die Fluoreszenz bei Raumtemperatur und die Phosphoreszenz nahezu derselben Energie. Da jedoch auch für die Phosphoreszenz eine bathochrome Verschiebung mit steigender Temperatur angenommen wird, ist dies für Verbindung **16e** kein Hinweis auf eine mögliche Raumtemperaturphosphoreszenz. Vor allem Verbindung **16b** zeigt ein interessantes Verhalten bei dieser Studie, da die Fluoreszenz bei 293 K, 77 K und die Phosphoreszenz bei 77 K nah beieinander liegen. Dies ist vielversprechend für mögliche TADF-Eigenschaften.





E)

Abbildung 85: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **16** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Die ermittelten ΔE_{ST}-Werte bestätigen diesen Eindruck (Tabelle 31). Für die Verbindung kann ein sehr geringer Wert von 0.08 eV bestimmt werden. Dieser energetische Abstand zwischen dem S_1 und dem T_1 sollte ein effizientes reverses Intersystem Crossing ermöglichen. Die weiteren Verbindungen weisen deutlich höhere ΔE_{ST}-Werte auf. Jedoch ist zu erwähnen, dass auch die Esterfunktionalität im Vergleich zu einem geringeren ΔE_{ST}-Wert führt. Allgemein ist anhand der Werte zu erkennen, dass ein stärkerer Donor bei gleicher Substitution des Pyridin-Akzeptors in einem geringeren ΔE_{ST}-Wert resultiert.

Tabelle 31: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **16** in Toluol.

Verbindung	**ΔE_{ST} / eV**
16a	0.36
16b	0.08
16c	0.48
16d	0.40
16e	0.42

Die Verbindung **16b** wurde aufgrund dieser Ergebnisse weiter hinsichtlich ihrer möglichen TADF-Eigenschaften untersucht. Zunächst wurde die weitere Charakterisierung in Lösung vorgenommen. Dazu wurde die Emission der Lösung der Verbindung **16b** in Toluol vor und nach Entgasen gemessen (Abbildung 86). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität zunimmt, sobald kein Sauerstoff mehr in der Lösung ist. Dies kann ein Hinweis auf eine Beteiligung des Triplett-Zustandes sein, da dieser durch Sauerstoff gelöscht wird. Allerdings kann auch der Singulett-Zustand durch den Singulett-Sauerstoff gelöscht werden, sodass hier keine eindeutige Aussage möglich ist. Die Intensität der Emission nimmt um 57 % zu, was ein beachtlicher Wert ist. Außerdem wurden die Lebensdauern vor und nach Entgasen untersucht.

Auch hier ist eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer von 5.70 auf 10.82 ns zu verzeichnen, was einem Anstieg von 52 % entspricht (Abbildung 87). Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine mögliche Triplett-Beteiligung durch reverses Intersystem Crossing. Anhand der in Lösung erhobenen Daten kann jedoch keine verlässliche Aussage über tatsächlich vorhandene TADF-Eigenschaften in Lösung getroffen werden.

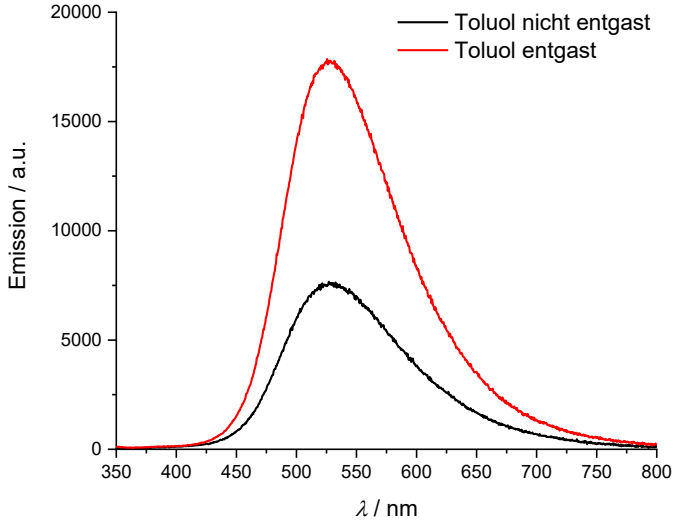


Abbildung 86: Emissionsspektren der Verbindung **16b** in entgastem und nicht-entgastem Toluol. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**16b**) = 10^{-6} M, T = 293 K.

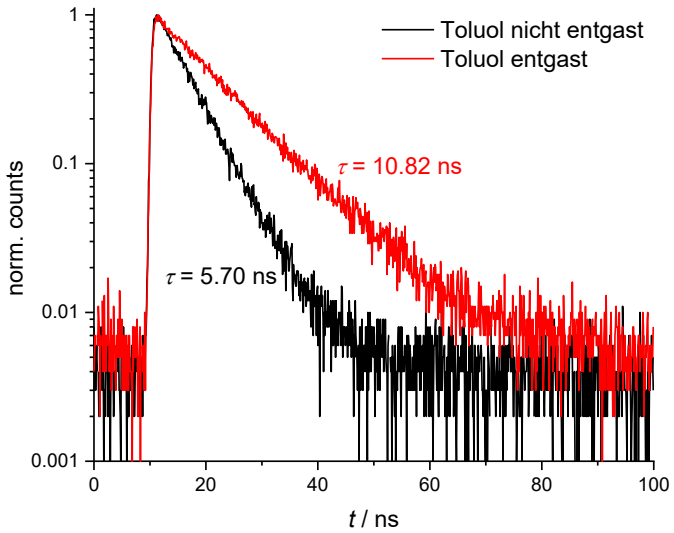


Abbildung 87: Abklingkurven der Emission der Verbindung **16b** in entgastem und nicht-entgastem Toluol. λ_{det} = 529 nm.

Die weitere Charakterisierung hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften erfolgte daher in einem 1wt% PMMA-Film. Die Verbindung wurde temperaturabhängig und zeitaufgelöst spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt. Zunächst wurde

der ΔE_{ST}-Wert der Verbindung **16b** im PMMA-Film über Messung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 80 K ermittelt (Abbildung 88). Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei 517 nm. Die Phosphoreszenz ist dazu leicht bathochrom verschoben und besitzt ein Maximum bei 523 nm. Aus den Messungen ergibt sich ein ΔE_{ST}-Wert von 0.08 eV. Daher ist ebenso im PMMA-Film anzunehmen, dass die Verbindung **16b** ein effizientes reverses Intersystem Crossing zeigen kann.

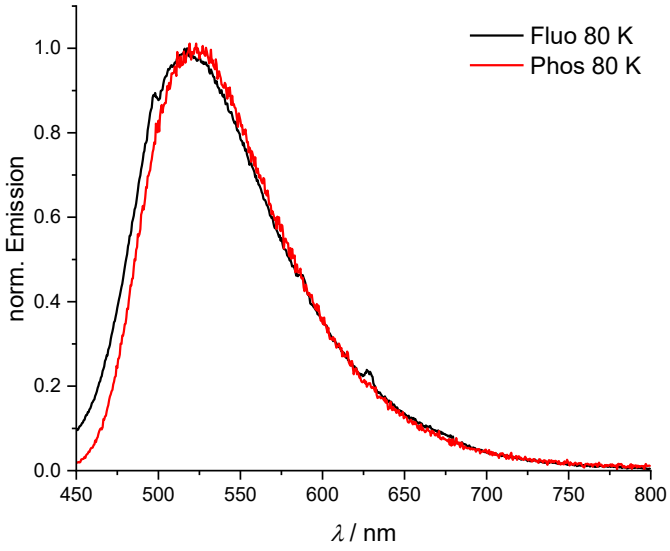


Abbildung 88: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum der Verbindung **16b** in einem 1wt% PMMA-Film bei 80 K.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden daher als nächtes gated Emissionsspektren dieser Verbindung bei 300 K aufgenommen (Abbildung 89). Das Maximum des Fluoreszenzspektrums liegt bei 300 K wiederum bei 517 nm. Die verzögerte Emission besitzt ebenso ein Maximum bei 517 nm. Außerdem überlappen die Spektren vollständig, sowohl im Anstieg als auch im Abklingen der Emission. Damit handelt es sich bei Verbindung **16b** vermutlich um einen TADF-Emitter. Ein weiterer Indikator für das Vorliegen dieser Eigenschaften ist die Änderung des Emissionsmaximums mit der Temperatur. (Abbildung 90). Die Lage des Emissionsmaximums verschiebt sich leicht hypsochrom mit zunehmender Temperatur.

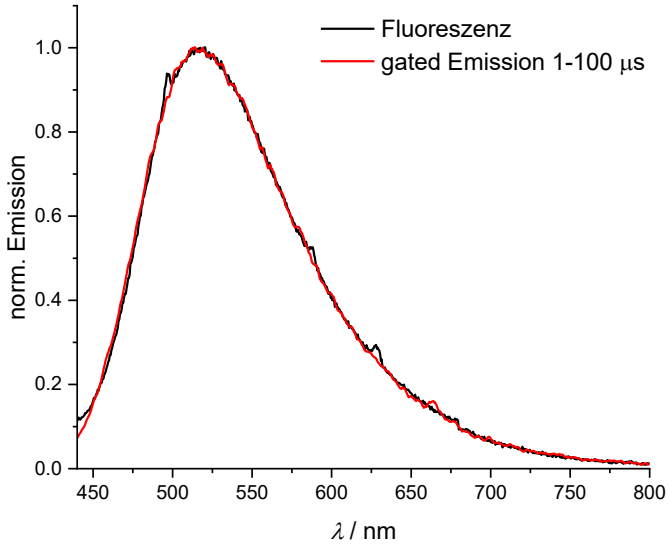


Abbildung 89: Fluoreszenz- und gated Emissionsspektren der Verbindung **16b** in einem 1wt% PMMA-Film.

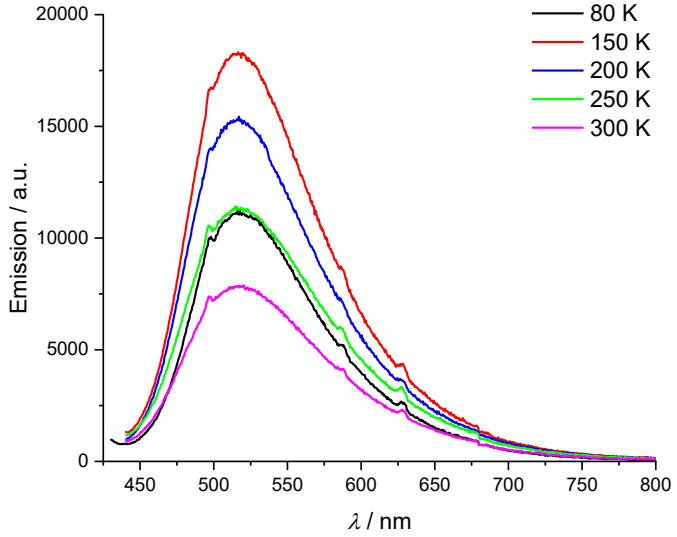


Abbildung 90: Temperaturabhängige Emissionsspektren der Verbindung **16b** in einem 1wt% PMMA-Film.

Zuletzt wurde die Lebensdauer der langlebigeren verzögerten Emission ermittelt. In Abbildung 91 ist eindeutig zu erkennen, dass bei 80 K nahezu kein Abklingen verzeichnet werden kann. Dagegen ist bei 300 K ein deutliches Abklingen der Emission bei 517 nm zu erkennen. Die aus der Abklingkurve ermittelte Lebensdauer beträgt zum einen für die prompte Fluoreszenz 9 ns und für die verzögerte Emission 4 µs. Damit ist die Lebensdauer der verzögerten Emission kurz, was für eine technische Anwendung von Vorteil ist.

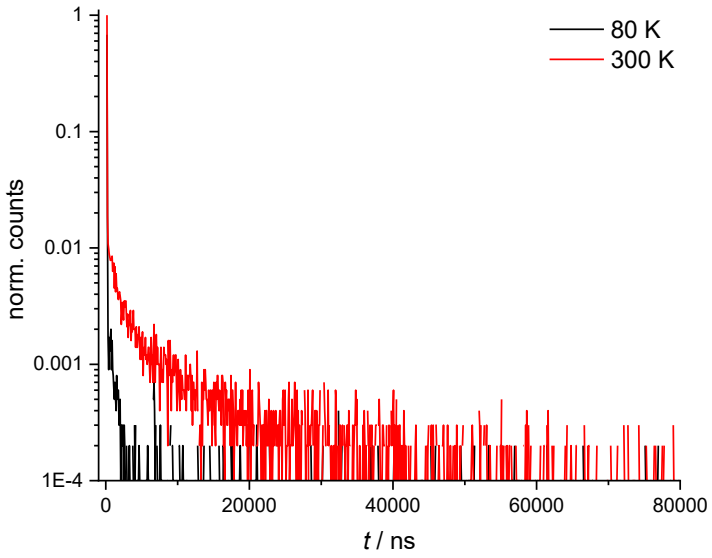


Abbildung 91: Abklingkurven der Emission der Verbindung **16b** in einem 1wt% PMMA-Film bei 80 K und 300 K. λ_{det} = 517 nm.

3.7.3 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode durchgeführt. Zunächst wurde die Geometrie mittels des Funktionales cam-B3LYP[141] und dem Pople Basissatz 6-31+G*[101] und Gaussian 16[142] optimiert. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT[102–106]-Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums[107–109] (PCM) mit Toluol als Lösungsmittel berechnet. Dazu wurde die Kombination des cam-B3LYP Funktionals[141] und des Pople 6-31+G*-Basissatzes[101] verwendet. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima der Verbindungen **16** lassen sich gut reproduzieren (Tabelle 32). Für die Verbindungen **16a**, **16b** und **16e** kann die längstwellige Absorptionsbande dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden. Dieser dominiert vor allem in den Verbindungen **16b** und **16e**. Bei Verbindung **16a** liegt noch etwa gleichwertig der HOMO-LUMO+1-Übergang vor. Aufgrund dieser Daten weisen diese Verbindungen einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes auf. Dies unterstützt die experimentellen Befunde der photophysikalischen Messungen. Bei den Verbindungen **16c** und **16d** dominieren besonders die HOMO-LUMO+2-Übergänge. Diese weisen einen LE-Charakter auf, der auf dem Triphenylamin-Donor lokalisiert ist. Die geringeren *Stokes*-Verschiebungen dieser Verbindungen sind ebenfalls auf den LE-Charakter des ersten angeregten Zustandes zurückzuführen.

Tabelle 32: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **16** in Toluol (cam-B3LYP, 6-31+G*).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	Oszillatorstärke *f*	Dominierende Beiträge
16a	336	315	0.4977	HOMO → LUMO (39 %)
				HOMO → LUMO+1 (31 %)
	305	310	0.1069	HOMO → LUMO+2 (73 %)
				HOMO → LUMO+1 (16 %)
16b	390	372	0.0915	HOMO → LUMO (73 %)
				HOMO-2 → LUMO (12 %)
	325	321	0.0470	HOMO-6 → LUMO (54 %)
				HOMO → LUMO (12 %)
	293	311	0.0551	HOMO → LUMO+2 (82 %)
		293	0.3525	HOMO → LUMO+1 (46 %)
				HOMO → LUMO+4 (22 %)
16c	329	309	0.0570	HOMO → LUMO+2 (74 %)
	305	293	0.5604	HOMO → LUMO+4 (40 %)
				HOMO → LUMO+1 (33 %)
16d	329	308	0.0545	HOMO → LUMO+2 (86 %)
	305	301	0.5744	HOMO → LUMO+1 (61 %)
				HOMO → LUMO+4 (25 %)
16e	345	323	0.3706	HOMO → LUMO (61 %)
				HOMO → LUMO+1 (19 %)
	292	307	0.1014	HOMO → LUMO+2 (69 %)
				HOMO → LUMO+1 (17 %)
		295	0.2063	HOMO → LUMO+1 (35 %)
				HOMO → LUMO (26 %)
				HOMO → LUMO+2 (19 %)

Das Kohn-Sham-Diagramm verdeutlicht die Verteilung der Koeffizientendichte für die längstwelligen Absorptionsmaxima (Abbildung 92). Bei den Verbindungen **16a**, **16b** und **16e** ist die Koeffizientendichte des LUMOs vollständig auf dem Pyridin lokalisiert. Daher liegt hier ein ausgeprägter CT-Charakter vor. Es fällt zudem auf, dass das LUMO der Verbindung **16b** energetisch stark abgesenkt ist. Dies ist auf die Formylgruppe zurückzuführen, die scheinbar für die besonderen photophysikalischen Eigenschaften wie die stark rotverschobene Emission in Toluol verantwortlich zu sein scheint. Die HOMO-Energien aller Verbindungen sind unabhängig vom Substituenten nahezu konstant. Anhand der geometrieoptimierten Strukturen wird außerdem deutlich, dass die Verbindung **16c** viel stärker verdrillt ist. Der Pyridin-Akzeptor steht in einem Winkel von 75 ° zu dem Phenyllinker des Triphenylamins. Diese Verdrillung ist bei den anderen Verbindungen deutlich geringer.

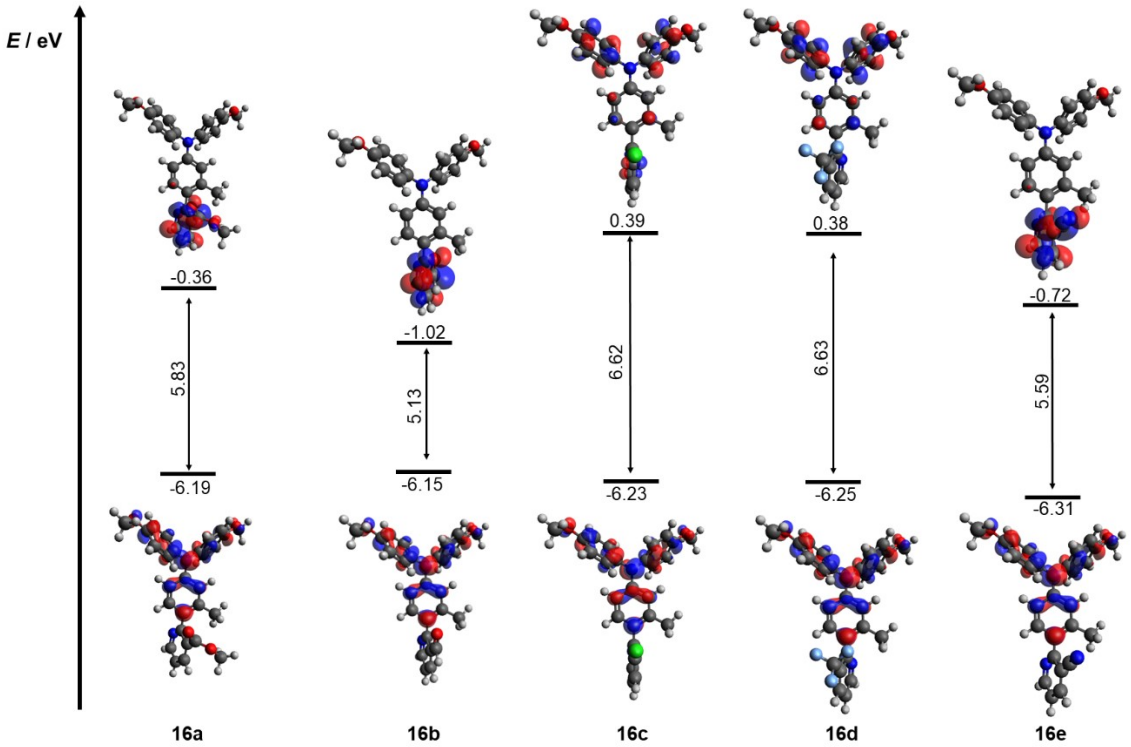


Abbildung 92: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **16** (Gaussian 16 cam-B3LYP/6-31+G*, PCM-Lösungsmittel Toluol, Isoflächenwert = 0.04 a.u.) und berechnete HOMO- und LUMO-Energien (für Verbindung **16c, d** ist das LUMO+2 dargestellt), einschließlich Energiedifferenzen.

3.7.4 Fazit

Eine neuartige Reihe von konformativ verdrillten Triphenylamin-Chromophoren auf Pyridinbasis mit *ortho*-Substitution lässt sich leicht über eine BLEBS-Sequenz in moderaten bis guten Ausbeuten darstellen. Die photophysikalischen Eigenschaften aller Verbindungen wurden sowohl im Festkörper, in einer PMMA-Matrix und in Lösung untersucht. Die Emission der carbonylsubstituierten Verbindungen **16a** und **16b** sind im Festkörper stark bathochrom verschoben. Die Bandenbreiten sind teils schmal, sodass ein klarer Farbeindruck erzielt werden kann. Alle Verbindungen weisen moderate Quantenausbeuten auf, die durch eine Einbettung in die PMMA-Matrix deutlich erhöht werden können. Während die Absorptionsmaxima nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels sind, weist die Emission teils große *Stokes*-Verschiebungen auf, die auf einen CT-Charakter der Chromophore hinweisen. Mittels TD-DFT-Rechnungen konnte dies für die Verbindungen **16a**, **16b** und **16e** belegt werden. Die Verbindungen **16c** und **16d** weisen hingegen einen LE-Charakter auf, der vornehmlich auf dem Triphenylamin lokalisiert ist. Die Quantenausbeuten in Toluol sind mit Werten von bis zu 0.80 moderat bis gut. Damit einhergehend liegen außerdem hohe strahlende Ratenkonstanten vor. Die Untersuchung hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften ergab, dass vor allem Verbindung **16b** in Lösung einen geringen ΔE_{ST}-Wert von 0.08 eV aufweist. Die weitere Charakterisierung zeigte eine gesteigerte Emissionsintensität unter Ausschluss von Sauerstoff, sodass eine Triplett-Beteiligung möglich erscheint. Ebenso konnte der Verbindung **16b** in einem 1wt% PMMA-Film ein geringer ΔE_{ST}-Wert von 0.08 eV nachgewiesen werden. Es konnte zudem gezeigt werden, dass eine verzögerte Emission vorliegt. Die Lebensdauer dieser verzögerten Emission beträgt 4 µs. Die Verbindung **16b** besitzt vermutlich TADF-Eigenschaften.

3.8 Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore

3.8.1 Literaturübersicht

Chromophore mit einem effizienten reversen Intersystem Crossing sind vielversprechende Moleküle für den Einsatz in OLEDs. Dazu gehören auch Donor-Akzeptor-Konjugate mit Phenyl(pyridinyl-4-yl)methanonen als Akzeptor. Einige von ihnen sind bereits literaturbekannt und werden im Folgenden genauer vorgestellt.[143] Der in Abbildung 93 dargestellte Chromophor zeigt gute TADF-Eigenschaften. Die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz beträgt 2.6 µs, was für eine technische Anwendung von Vorteil ist. Mit einer Photolumineszenzquantenausbeute von 70.2 % im Film, ist dieser Chromophor vielversprechend für den Einsatz in einem ungedopten OLED Device. In einem solchen konnte eine EQE von 13.5 % erzielt werden.[144] Auch verschiedene Substitutionsmuster der Carbazol-Donoren wurden untersucht. So konnte für die *meta*-Substitution ein ΔE_{ST}-Wert von 0.06 eV ermittelt werden. Als blauer Emitter in einem OLED Device wurde ein EQE-Wert von 18.4 % erzielt.[145] Die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist mit 0.2 µs zudem kürzer als für intensiv emittierende Iridium-Komplexe der zweiten Emittergeneration.[146]

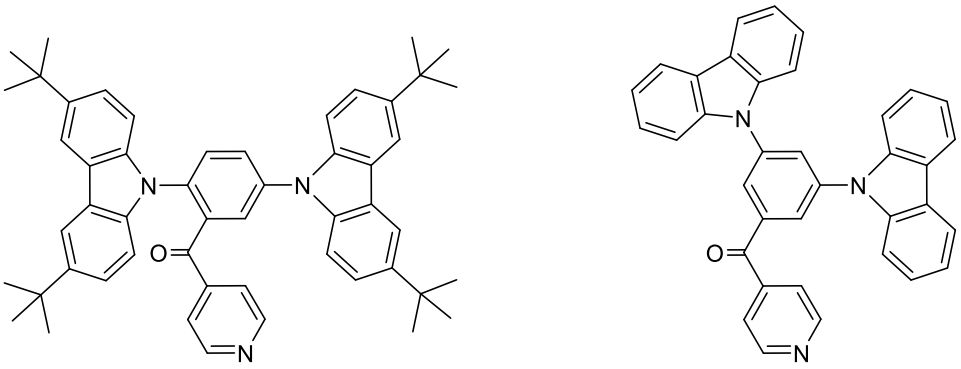
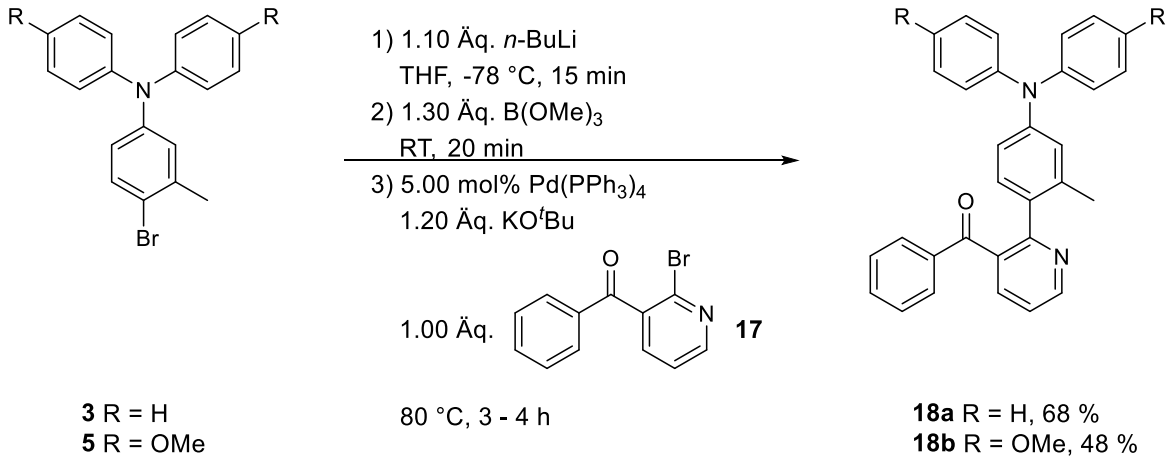


Abbildung 93: Literaturbekannte TADF-Chromophore mit Benzoylpyridin-Akzeptoren.

In den zuvor dargestellten Chromophoren befindet sich der Stickstoff immer in *para*-Position zur Carbonylfunktionalität. Aber auch die *meta*- und *ortho*-Position wurden untersucht. Durch den Vergleich mit einem Benzophenon-Akzeptor konnte zudem gezeigt werden, dass die Gegenwart des Heteroatoms von großer Bedeutung für eine gute Photolumineszenzquantenausbeute ist und dessen Position zudem für die Feinabstimmung der Eigenschaften genutzt werden kann. Es konnten geringe Unterschiede bezüglich der ΔE_{ST}-Werte festgestellt werden. Die *meta*-Verbindung weist einen höheren Wert als die *ortho*- oder *para*-Verbindung auf.[147] Durch den Einsatz von zwei Pyridinen im Akzeptor konnte eine tiefblaue Emission mit einem sehr guten EQE-Wert von 31.9 % erzielt werden.[148]

3.8.2 Synthese

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sowohl eine *ortho*-Substitution als auch die Donorstärke einen Einfluss auf den ΔE_{ST}-Wert haben. Dieser konnte durch kleine Veränderungen des Designs verringert werden. Dabei zeigten vor allem die formylsubstituierten Verbindungen **15b** und **16b** großes Potential, mögliche TADF-Eigenschaften besitzen zu können. Das Design wurde daher auf die Phenyl(pyridinyl)methanone ausgeweitet. Durch die bereits etablierten Reaktionsbedingungen konnten zwei neuartige Chromophore in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 24).



3 R = H
5 R = OMe

18a R = H, 68 %
18b R = OMe, 48 %

Schema 24: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore **18**.

3.8.3 Photophysikalische Eigenschaften

3.8.3.1 Festkörperemission

Die Verbindungen **18** sind bei Bestrahlung mit UV-Licht emissiv. Daher wurden die Emissionsspektren dieser Verbindungen im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 94 dargestellt. Beide Verbindungen weisen im Festkörper jeweils ein Emissionsmaximum bei 506 (**18a**) bzw. 563 nm (**18b**) auf. Durch den stärkeren Donor ist die Emission der Verbindung **18b** stark bathochrom verschoben. Der Vergleich mit den Verbindungen **15b** und **16b** zeigt, dass durch die Substitution der Formylgruppe mit dem Phenylring ebenfalls eine weitere bathochrome Verschiebung erzielt wird. Dies ist auf die Ausdehnung des π-Systems zurückzuführen. Die Quantenausbeuten der Verbindungen sind moderat mit 0.17 (**18a**) bzw. 0.20 (**18b**). Weiterhin können die Emissionsbanden über die FWHM-Werte charakterisiert werden. Für beide Verbindungen liegen eher breite Banden mit Werten von 3543 (**18a**) bzw. 3433 cm^{-1} (**18b**) vor (Tabelle 33). Im Festkörper emittieren die Verbindungen im grünen bzw. gelb-orangen Bereich des sichtbaren Lichtes (Abbildung 95).

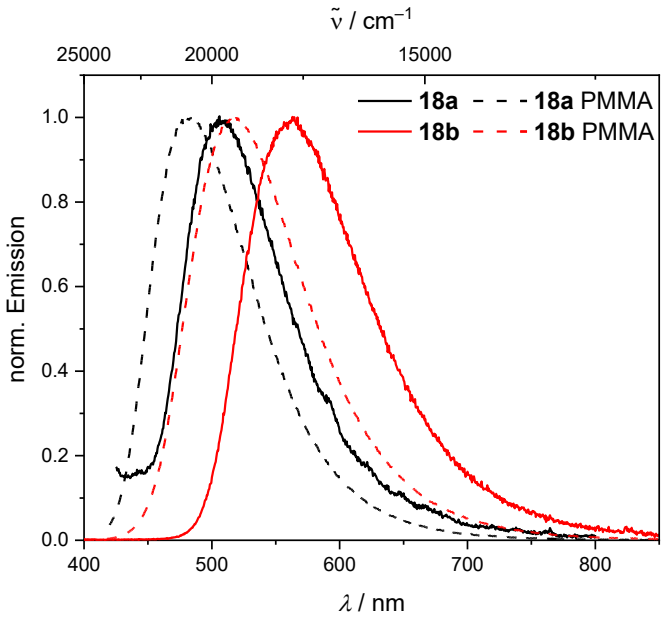


Abbildung 94: Emissionsspektren der Verbindungen **18** im Festkörper (durchgezogene Linie) und im 1wt% PMMA-Film (gestrichelte Linie) (T = 293 K).

Durch die Einbettung in eine PMMA-Matrix kann die Emission maßgeblich beeinflusst werden. Die Emissionsmaxima verschieben sich hypsochrom zu 484 (**18a**) bzw. 519 nm (**18b**). Dies ist durch die verstärkte Rigidisierung des Moleküls bedingt, welches in der Matrix weniger Rotationen und Translationen aufweist. Daher sind nicht-strahlende Desaktivierungspfade des ersten angeregten Zustandes minimiert. Daraus resultiert außerdem eine Erhöhung der

Quantenausbeute auf 0.62 (**18a**) bzw. 0.96 (**18b**) (Tabelle 33). Die Emissionsbanden verbreitern sich zudem leicht auf 3888 (**18a**) bzw. 3812 cm^{-1} (**18b**). Die CIE-Koordinaten beschreiben die Emissionsfarben im PMMA-Film qualitativ als himmelblau für die Verbindung **18a** und grün für die Verbindung **18b** (Abbildung 95).

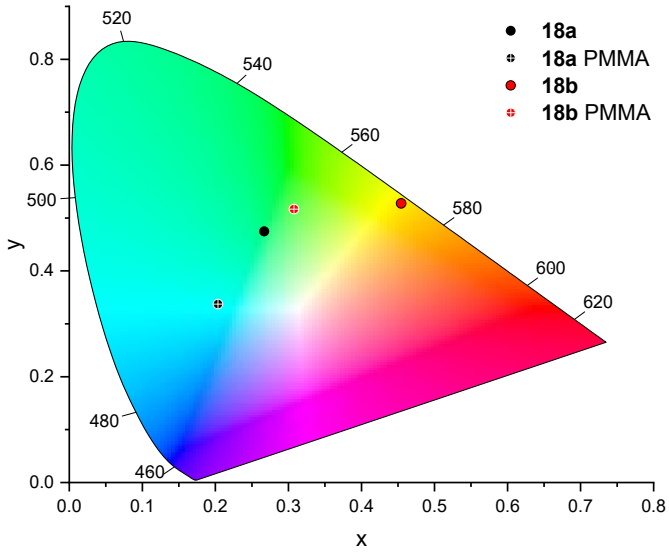


Abbildung 95: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **18** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film.

Tabelle 33: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **18** im Festkörper und im PMMA-Film.

Verbindung	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
18a	508 (0.17)	3543 (0.44)	0.257, 0.493
18b	563 (0.20)	3433 (0.43)	0.444, 0.537
Im PMMA-Film			
18a	484 (0.62)	3888 (0.48)	0.192, 0.316
18b	519 (0.96)	3812 (0.47)	0.291, 0.511

Die Lebensdauern dieser Verbindungen im Festkörper wurden ebenfalls untersucht. Dazu wurden die Abklingkurven der Emissionen am Maximum aufgenommen. Wie in Abbildung 96 zu erkennen ist, liegen biexponentielle Abklingkurven vor. Die daraus gemittelten Lebensdauern betragen 11.16 (**18a**) bzw. 12.93 ns (**18b**). Diese sind sehr lang und liegen etwas über dem zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Lange Lebenszeiten im Festkörper können auf das Vorliegen eines Excimers hindeuten.[129] Da die Emissionsbande jedoch für beide Verbindungen keine besondere Verbreiterung aufweist, kann das Vorliegen eines Excimers an dieser Stelle ausgeschlossen werden. Die Erhöhung der Donorstärke scheint einen verlängernden Effekt auf die Lebensdauer zu haben. Trotz der moderaten Quantenausbeuten liegen die strahlenden Ratenkonstanten für beide Chromophore in der Größenordnung von 10^7 s^{-1} (Tabelle 34). Dies weist auf einen anteiligen LE-Charakter des ersten angeregten Zustands hin, da für reine CT-Emissionen Ratenkonstanten in der Größenordnung von 10^6 s^{-1} üblich sind.[98] Die nicht-strahlenden Ratenkonstanten sind fast fünf- bzw. viermal höher als die strahlenden Ratenkonstanten. Dementsprechend erfolgt die Desaktivierung des angeregten Zustandes bevorzugt über nicht-strahlende Desaktivierungspfade. Diese können durch Einbettung in eine PMMA-Matrix minimiert werden. In der Matrix ist der Chromophor rigidisiert, sodass weniger Rotationen oder Schwingungen vorliegen. Dies führt zu einer erhöhten Quantenausbeute, wie im Zuge der Emissionsmessungen verzeichnet werden konnte. Die Lumineszenzlebensdauern der Chromophore verändern sich nur geringfügig durch die Einbettung. Für die Verbindung **18a** nimmt die Lebensdauer auf 10.93 ns ab. Aus der in etwa gleichbleibenden Lebensdauer und höheren Quantenausbeute resultiert eine fast viermal so hohe strahlende Ratenkonstante wie im Festkörper. Die nicht-strahlende Ratenkonstante ist damit einhergehend in etwa nur noch halb so groß (Tabelle 34).

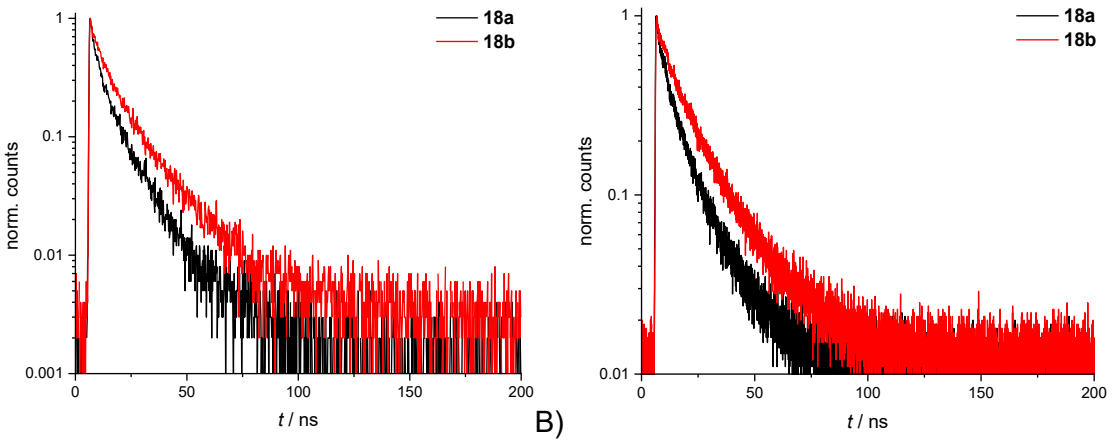


Abbildung 96: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **18**. A) Im Festkörper. B) In einem PMMA-Film.

Die Lebensdauer der Verbindung **18b** ist auch in der PMMA-Matrix mit 15.65 ns länger als die der Verbindung **18a** und gleichzeitig länger als im Festkörper. Durch die Steigerung der Quantenausbeute auf 0.96 liegt dementsprechend eine viermal höhere strahlende Ratenkonstante vor. Die nicht-strahlende Ratenkonstante ist zudem nicht mehr kompetitiv in derselben Ordnung, sondern unterscheidet sich um eine Größenordnung (Tabelle 34).

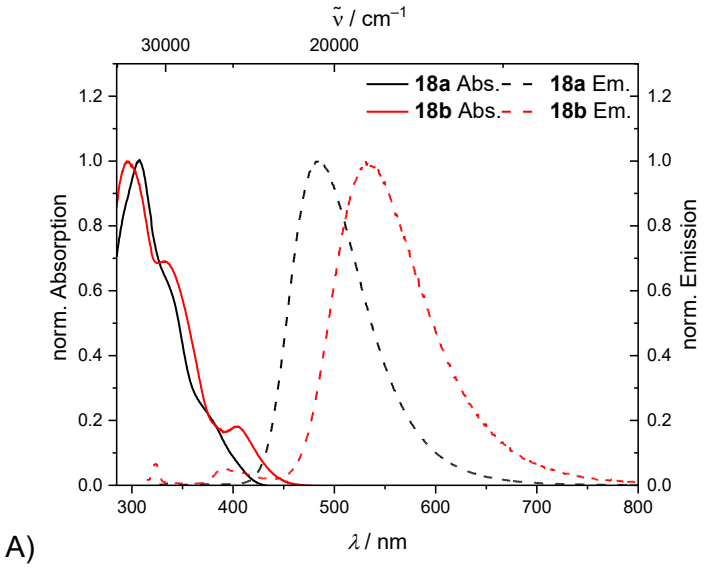
Tabelle 34: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **18** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
Im Festkörper				
18a	0.17	11.16	$1.52 \cdot 10^7$	$7.44 \cdot 10^7$
18b	0.20	12.93	$1.55 \cdot 10^7$	$6.19 \cdot 10^7$
Im PMMA-Film				
18a	0.62	10.93	$5.67 \cdot 10^7$	$3.48 \cdot 10^7$
18b	0.96	15.65	$6.13 \cdot 10^7$	$2.56 \cdot 10^6$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.8.3.2 Emission in Lösung

Die photophysikalischen Eigenschaften wurden ebenfalls in Lösung untersucht. Dazu wurden UV/Vis- und Emissionsspektren aufgenommen (Abbildung 97). Die Absorptionsspektren beider Verbindungen in Toluol sind sehr ähnlich. Es liegt ein klares Absorptionsmaximum bei 306 (**18a**) bzw. 295 nm (**18b**) vor. Die Extinktionskoeffizienten ε betragen 34000 (**18a**) bzw. 21500 M^{-1} cm^{-1} (**18b**). Darüber hinaus liegen weitere längerwellige Absorptionsmaxima bei 332 bzw. 333 nm und 369 bzw. 406 nm mit geringeren Extinktionskoeffizienten vor (Tabelle 35). Für die Verbindung **18b** sind diese Absorptionsmaxima nicht nur als Schultern zu erkennen.



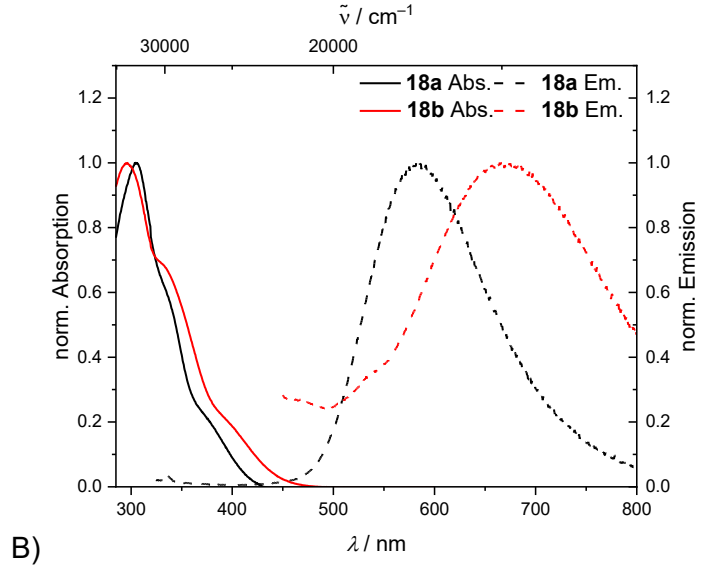


Abbildung 97: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **18**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**18**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Emissionsspektren unterschieden sich aufgrund der elektronischen Struktur der Chromophore. Beide Verbindungen weisen je ein Emissionsmaximum bei 484 (**18a**) und 531 nm (**18b**) auf. Aufgrund des stärkeren Triphenylamin-Donors ist die Emission der Verbindung **18b** bathochrom verschoben. Es können große *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 15100 cm^{-1} erreicht werden, sofern die kurzwelligen Absorptionsmaxima betrachtet werden. Die Quantenausbeuten sind moderat und betragen 0.22 (**18a**) und 0.15 (**18b**). Die Emissionsbanden können zudem über die FWHM-Werte charakterisiert werden. Für beide Verbindungen liegen Werte über 3000 cm^{-1} vor. Damit ist ein Kriterium für einen klaren Farbeindruck nicht erfüllt. Außerdem deuten diese Werte auf einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes hin. Die CIE-Koordinaten beschreiben die Farbeindrücke qualitativ als himmelblau (**18a**) und grün (**18b**) (Abbildung 98A).

Die Absorptionsspektren in Dichlormethan unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in Toluol. Die Lage der Absorptionsmaxima ist unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Dies deutet auf einen unpolaren Grundzustand hin. Die kurzwelligen Absorptionsmaxima sind bei 305 (**18a**) und 297 nm (**18b**) zu beobachten. Sie weisen Extinktionskoeffizienten ε von 22100 (**18a**) bzw. 34800 M^{-1} cm^{-1} auf. Außerdem liegen weitere Absorptionsmaxima bei niedrigerer Energie vor, welche denen in Toluol entsprechen (Tabelle 35).

Die Emissionen hingegen sind abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. In Dichlormethan sind die Emissionen beider Verbindungen stark bathochrom verschoben. Sie emittieren bei 590 (**18a**) bzw. 673 nm (**18b**). Damit werden *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 18800 cm^{-1} erreicht. Dies ist auf einen polaren angeregten Zustand mit einem CT-Charakter zurückzuführen. Dieser wird in einem polaren Lösungsmittel wie Dichlormethan stärker energetisch stabilisiert, sodass die Emission bei niedrigerer Energie erfolgt. Die Quantenausbeuten der Verbindungen nehmen ab. Dabei kann vor allem für die Verbindung **18b** eine starke Abnahme von 0.15 auf 0.01 beobachtet werden. Ein möglicher Grund kann das Vorliegen eines anderen Konformers sein, bei dem der angeregte Zustand bevorzugt über nicht-strahlende Desaktivierungspfade depopuliert wird. Der zuvor postulierte CT-Charakter kann zudem auch über die FWHM-Werte der Emissionsbanden belegt werden. Für beide Verbindungen kann in Dichlormethan eine deutlich breitere Bande von 3938 (**18a**) bzw. 4780 cm^{-1} (**18b**) beobachtet werden. Die Farbeindrücke der Chromophore werden durch die CIE-Koordinaten als gelb-orange beschrieben (Abbildung 98B).

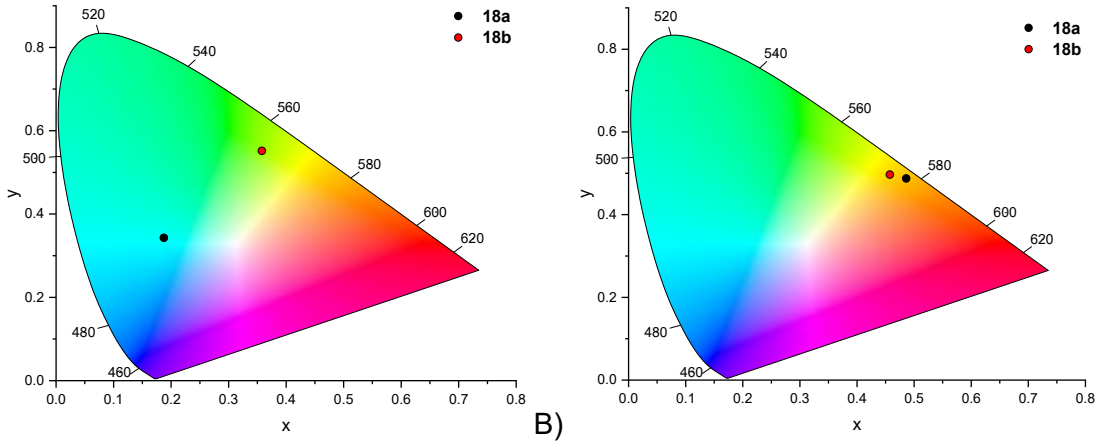


Abbildung 98: CIE-Diagramme der Emission der Verbindungen **18**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 35: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **18** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	**$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})**	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	***Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
18a	306 (34000) 332 (22000) 369 (8600)	484 (0.22)	12000 6400	3460 (0.43)	0.187, 0.343
18b	295 (21500) 333 (14800) 406 (3900)	531 (0.15)	15100 5800	3478 (0.43)	0.358, 0.552
In Dichlormethan					
18a	305 (22100) 331 (13800) 368 (5200)	590 (0.20)	15800 10500	3938 (0.49)	0.486, 0.488
18b	297 (34800) 332 (23800) 395 (7200)	673 (0.01)	18800 10500	4780 (0.59)	0.457, 0.497

Einen weiteren Einblick in die elektronischen Eigenschaften der Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore geben die Lumineszenzlebensdauern. In Toluol liegen für beide Verbindungen monoexponentielle Abklingkurven der Emission vor (Abbildung 99). Die daraus ermittelten Lebensdauern betragen 4.61 (**18a**) und 4.83 ns (**18b**) und liegen damit im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Außerdem wurden die strahlenden k_r und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} ermittelt (Tabelle 36). Die strahlende Ratenkonstante beider Verbindungen ist hoch und liegt in der Größenordnung von 10^7 s^{-1}. Allerdings ist die nicht-strahlende Ratenkonstante höher und unterscheidet sich um eine Größenordnung. Die Depopulation des ersten angeregten Zustandes erfolgt daher bevorzugt über nicht-strahlende Desaktivierungspfade wie Rotationen oder Translationen. Daher können für beide Verbindungen auch nur moderate Quantenausbeuten berichtet werden.

Die Lebensdauern in Dichlormethan wurden ebenfalls untersucht. Für die Verbindung **18b** liegt eine biexponentielle Abklingkurve vor, sodass davon ausgegangen werden kann, dass ein weiteres Konformer an der Emission beteiligt ist. Die ermittelten Lebensdauern liegen auch in Dichlormethan im zu erwartenden Bereich. Für die Verbindung **18a** nimmt die Lebensdauer nur minimal zu, wohingegen sie für die Verbindung **18b** abnimmt (Tabelle 36).

Die Verbindung **18a** weist weiterhin eine hohe strahlende Ratenkonstante ($4.15 \cdot 10^7$ s^{-1}) auf. Dennoch liegt die nicht-strahlende Ratenkonstante in der Größenordnung von 10^8 s^{-1}.

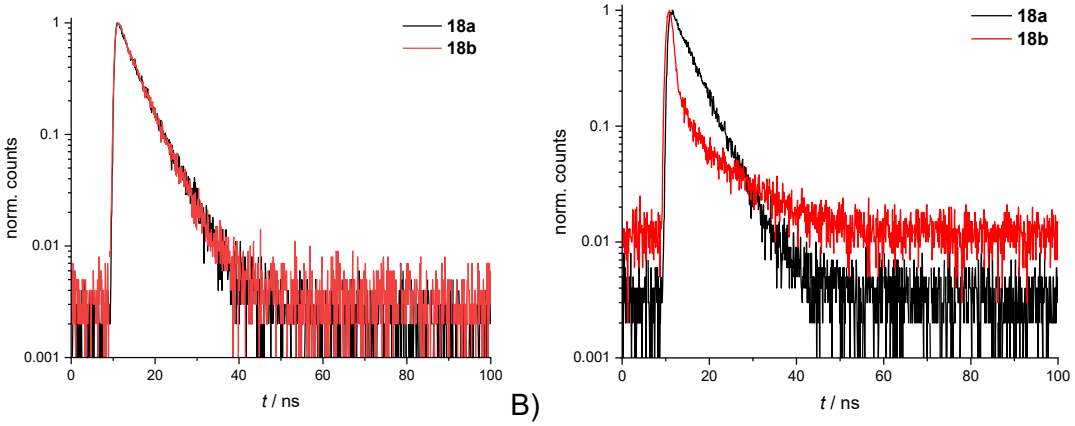


Abbildung 99: Abklingkurven der Emissionen der Verbindungen **18**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Der Unterschied zwischen beiden Ratenkonstanten ist für die Verbindung **18b** deutlich größer (Tabelle 36). Sie unterscheiden sich um zwei Ordnungen, sodass nahezu keine Emission für diese Verbindung mehr detektierbar ist. Durch die sich am Triphenylamin befindenden Methoxygruppen liegen für die Verbindung **18b** mehr Möglichkeiten zur Rotation vor, wodurch

Energie strahlungslos abgegeben werden kann. Daher resultieren für diese Verbindung sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan geringere Quantenausbeuten.

Tabelle 36: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **18** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
18a	0.22	4.61	$4.77 \cdot 10^7$	$1.69 \cdot 10^8$
18b	0.15	4.83	$3.11 \cdot 10^7$	$1.76 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
18a	0.20	4.82	$4.15 \cdot 10^7$	$1.66 \cdot 10^8$
18b	0.01	4.45	$2.25 \cdot 10^6$	$2.22 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.8.3.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Die neuartigen Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore **18** wurden mittels Tieftemperaturmessungen auf mögliche TADF-Eigenschaften untersucht. Es wurde das Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum bei 77 K aufgenommen und aus den onset-Werten der ΔE_{ST}-Wert abgeschätzt.[25] Die Spektren sind in Abbildung 100 dargestellt. Die Fluoreszenzspektren sind bei beiden Verbindungen kaum zu der Fluoreszenz bei Raumtemperatur verschoben. Für die Verbindung **18a** tritt eine Schulter bei 450 nm und ein Maximum bei 490 nm auf. Dies kann ein Hinweis auf das Vorliegen zweier Konformere sein. Aufgrund der Lage der Maxima könnten für beide Konformere TADF-Eigenschaften möglich sein. Auch die Phosphoreszenz weist bei beiden Verbindungen nur eine geringe bathochrome Verschiebung auf. Dies deutet auf geringe ΔE_{ST}-Werte hin. Sie betragen für die Verbindung **18a** 0.26 eV und für die Verbindung **18b** 0.09 eV. Angesichts dieser Werte kann bei beiden Verbindungen womöglich ein reverses Intersystem Crossing erfolgen.

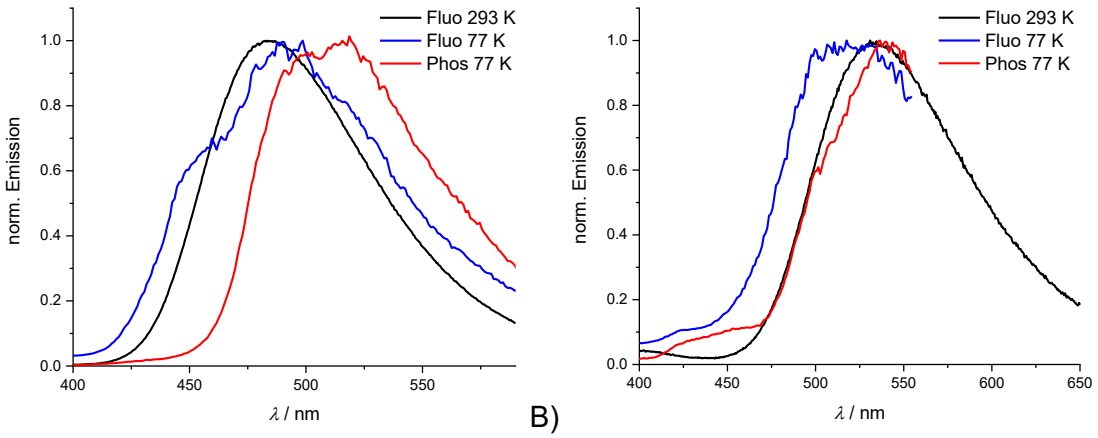
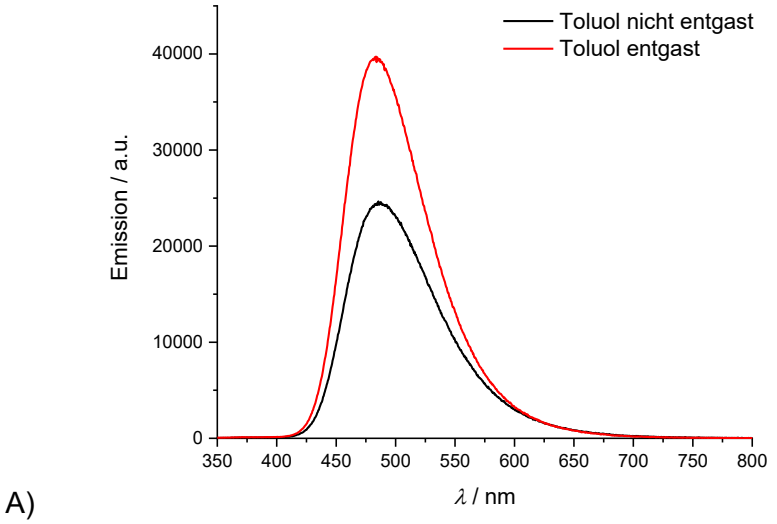
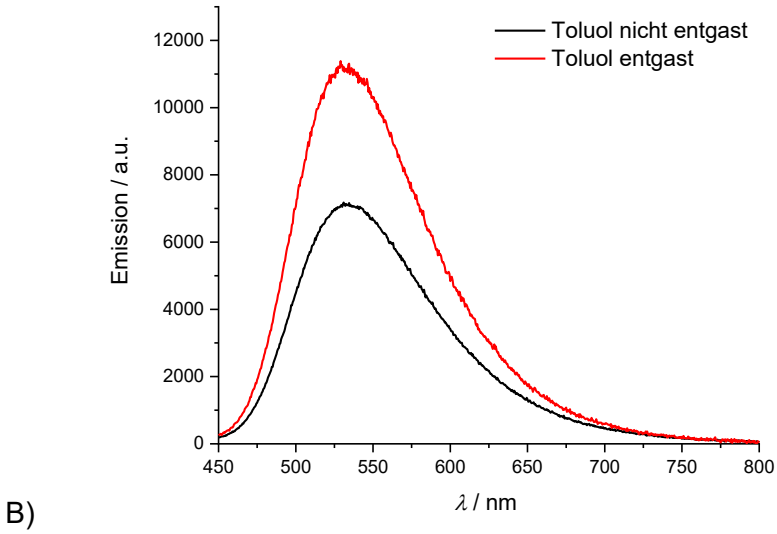


Abbildung 100: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **18** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Die Verbindungen **18a** und **18b** wurden daher weiter in Lösung auf ihre TADF-Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden die Emissionsintensitäten in nicht-entgaster und entgaster Lösung gemessen (Abbildung 101). Für beide Verbindungen kann unter sauerstofffreien Bedingungen gleichermaßen ein Anstieg der Intensität verzeichnet werden. Dieser beträgt für die Verbindung **18a** 38 %. Die Intensität der Emission der Verbindung **18b** erhöht sich um 36 %. Dies kann ein Hinweis auf die Beteiligung eines Triplett-Zustandes sein. Allerdings ist an dieser Stelle ebenso zu erwähnen, dass auch der Singulett-Zustand durch Sauerstoff gelöscht werden kann.



A)



B)

Abbildung 101: Emissionsspektren in nicht-entgastem und entgastem Toluol. A) Der Verbindung **18a**. B) Der Verbindung **18b**. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**18**) = 10^{-6} M, T = 293 K.

Um daher weitere Aussagen zu den TADF-Eigenschaften treffen zu können, wurden die Lebensdauern in nicht-entgaster und entgaster Lösung betrachtet. Bei beiden Verbindungen verlängert sich die Lebensdauer der Emission in entgaster Lösung. Für die Verbindung **18a** bedeutet dies eine Zunahme von 4.61 auf 6.48 ns, was einem Anstieg von 29 % entspricht. Die Lebensdauer der Emission der Verbindung **18b** verlängert sich gleichermaßen auf 7.01 ns (Abbildung 102). Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine mögliche Triplett-Beteiligung durch reverses Intersystem Crossing. Anhand der in Lösung erhobenen Daten kann jedoch keine verlässliche Aussage über tatsächlich vorhandene TADF-Eigenschaften in Lösung getroffen werden. Dazu müssten Lebensdauern im µs-Bereich erhoben werden.

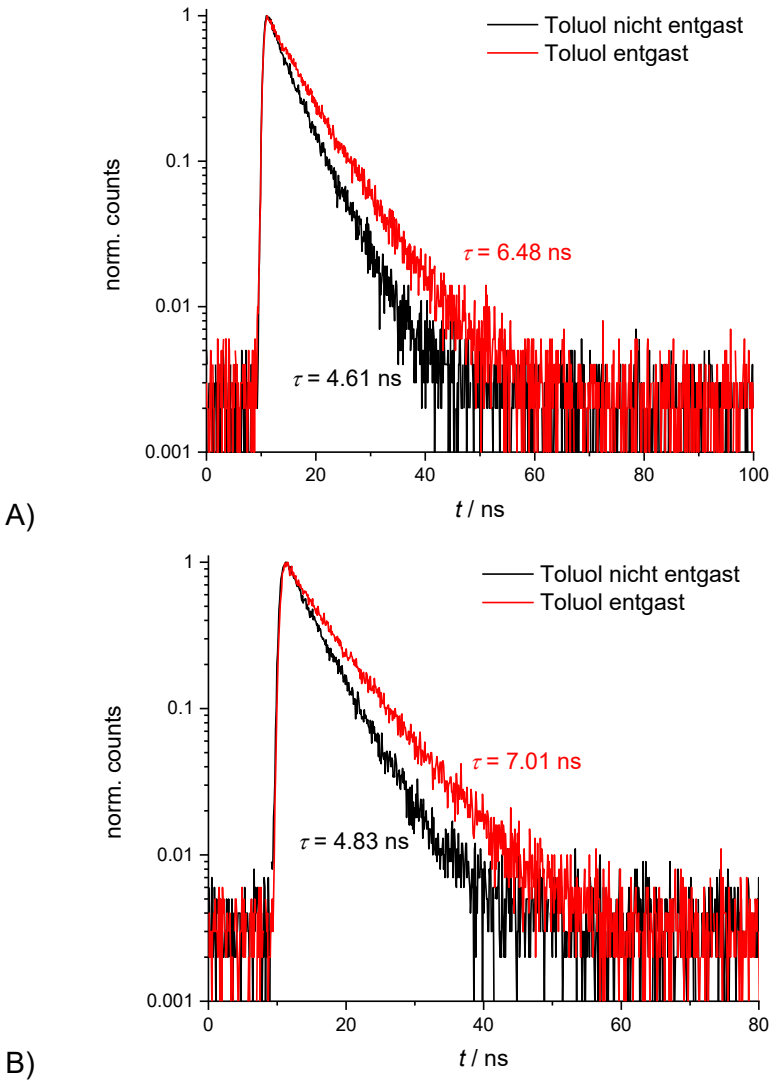
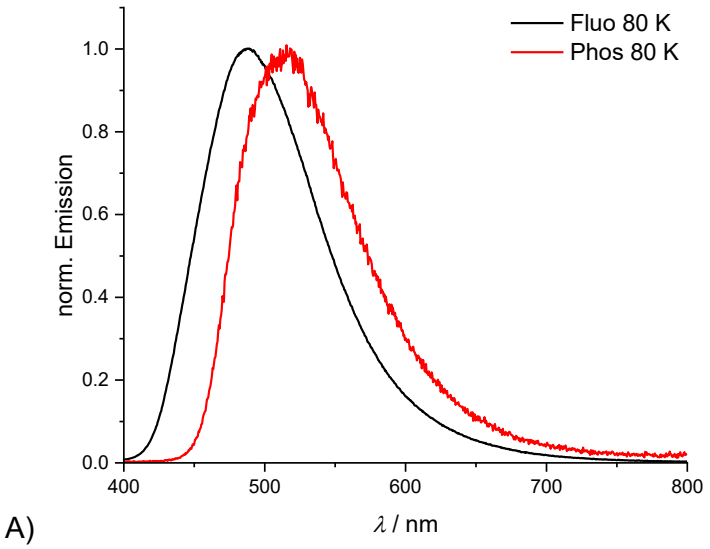


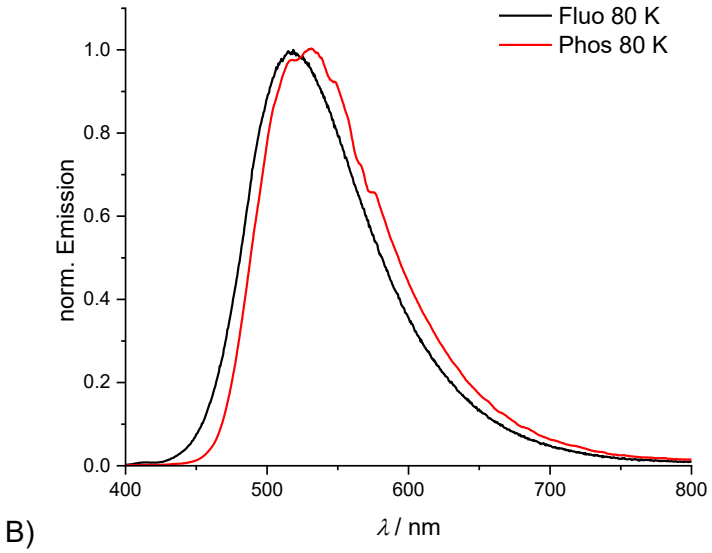
Abbildung 102: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **18** in nicht-entgastem und entgastem Toluol. A) Der Verbindung **18a**. λ_{det} = 484 nm. B) Der Verbindung **18b**. λ_{det} = 531 nm.

Daher erfolgte eine weitere Charakterisierung der TADF-Eigenschaften beider Verbindungen in einem 1wt% PMMA-Film. Die Verbindung wurde temperaturabhängig und zeitaufgelöst spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt. Zunächst wurde der ΔE_{ST}-Wert beider Verbindungen im PMMA-Film durch Messung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei 80 K ermittelt (Abbildung 103). Das Maximum der Fluoreszenz der Verbindung **18a** liegt bei 484 nm. Die Phosphoreszenz ist dazu leicht bathochrom verschoben und besitzt ein Maximum bei 519 nm. Aus den Messungen ergibt sich ein ΔE_{ST}-Wert von 0.21 eV. Daher ist ebenso für die Verbindung **18a** im PMMA-Film anzunehmen, dass ein effizientes reverses Intersystem Crossing beobachtet werden kann. Die Verbindung **18b** besitzt ein Maximum der Fluoreszenz bei 519 nm und für die Phosphoreszenz bei 532 nm (Abbildung 103). Aus den onset-Werten ergibt sich für diese Verbindung ein ΔE_{ST}-Wert von

0.07 eV. Dieser ist aufgrund des stärkeren Triphenylamin-Donors deutlich geringer, sodass bei dieser Verbindung ein effizientes reverses Intersystem Crossing zu erwarten ist.



A)



B)

Abbildung 103: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **18** in einem 1wt%-PMMA-Film bei 80 K. A) Verbindung **18a**. B) Verbindung **18b**.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden gated Emissionsspektren der Verbindungen aufgenommen. Zunächst sollen die Ergebnisse bezüglich der Verbindung **18a** vorgestellt werden. Anhand Abbildung 104A ist zu erkennen, dass eine verzögerte Emission bei 300 K zu detektieren ist. Das Fluoreszenzspektrum überlappt zudem vollständig mit dem Spektrum der verzögerten Emission. Daher stammen beide Emissionen vermutlich aus demselben Zustand oder energetisch sehr nah beieinander liegenden Zuständen.

Auch für Verbindung **18b** wurde ein gated Emissionsspektrum aufgenommen (Abbildung 104B). Es konnte ebenfalls eine verzögerte Emission gemessen werden. Das

Spektrum der verzögerten Emission weist einen sehr ähnlichen Verlauf wie das Fluoreszenzspektrum auf und überlappt vollständig mit diesem. Damit können für die Verbindung **18b** TADF-Eigenschaften angenommen werden.

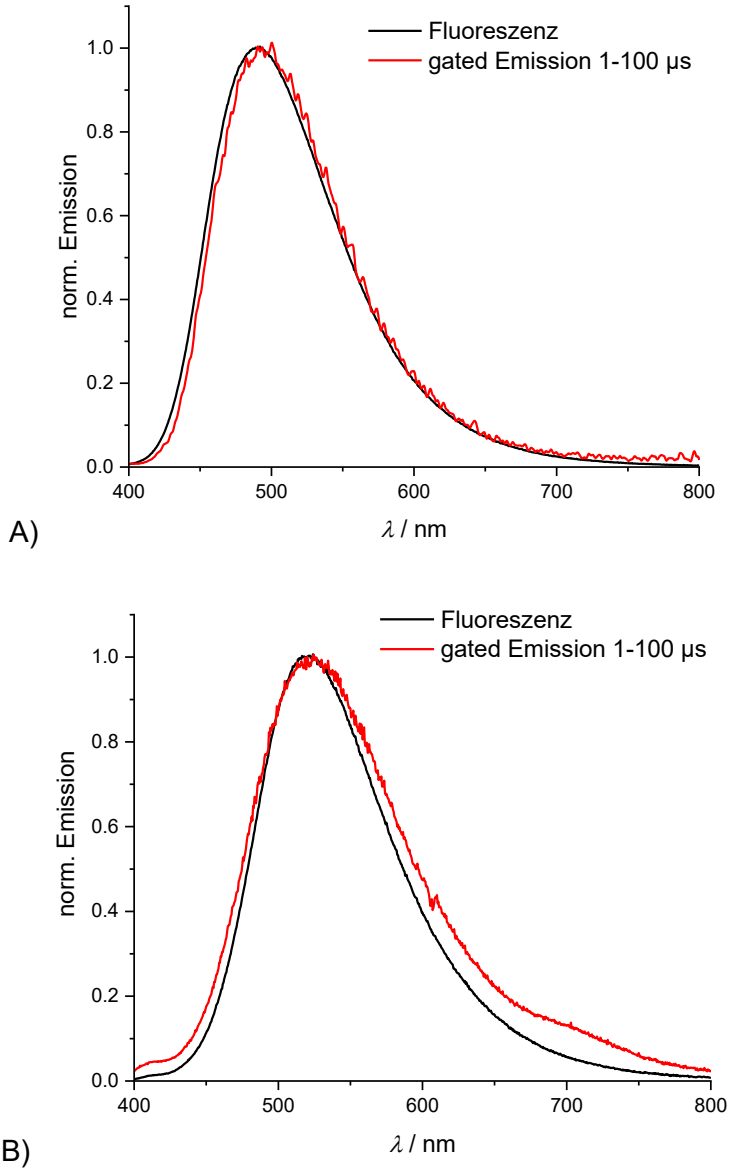
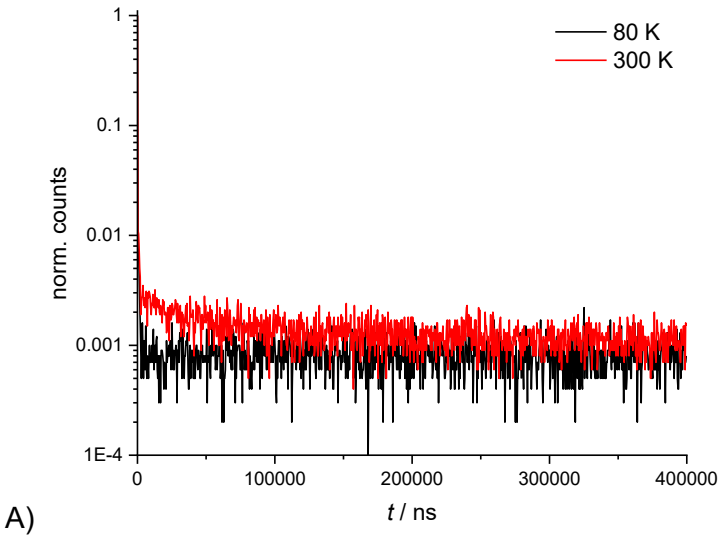


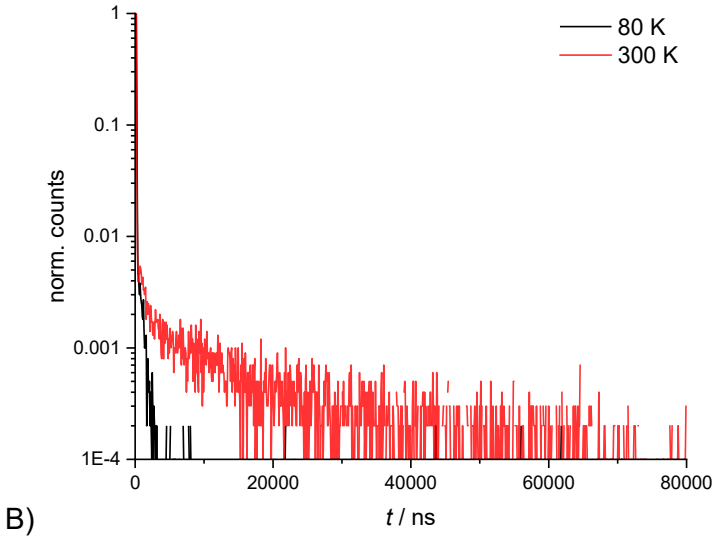
Abbildung 104: Fluoreszenz- und gated Emissionsspektren der Verbindungen **18** in einem 1wt% PMMA-Film bei 300 K. A) Verbindung **18a**. B) Verbindung **18b**.

Zuletzt erfolgte die Bestimmung der Lebensdauern der verzögerten Emission. Um die TADF-Eigenschaften zu belegen, wurden die Lebensdauern bei 80 und 300 K ermittelt (Abbildung 105). Für die Verbindung **18a** ist bei 300 K ein deutliches Abklingen der Emission zu erkennen. Basierend auf dieser Abklingkurve wurde eine Lebensdauer von 15 ns für die prompte Fluoreszenz und eine Lebensdauer von 74.5 µs für die verzögerte Emission bestimmt. Die Verbindung **18b** weist ebenso bei 300 K eine deutliche Abklingkurve auf. Die Lebensdauer der prompten Fluoreszenz beträgt 18 ns und die Lebensdauer der verzögerten

Emission 2 µs. Diese vergleichsweise kurze Abklingzeit von 2 µs ist für eine technische Anwendung von Vorteil.



A)



B)

Abbildung 105: Abklingkurven der Emissionen der Verbindungen **18** in einem 1wt% PMMA-Film bei 80 K und 300 K. A) Verbindung **18a**, λ_{det} = 484 nm. B) Verbindung **18b**, λ_{det} = 519 nm.

3.8.4 Fazit

Zwei neuartige Triphenylamin-Phenyl(pyridinyl)methanon-Chromophore konnten über die BLEBS-Sequenz in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden. Die photophysikalischen Eigenschaften aller Verbindungen wurden sowohl im Festkörper, in einer PMMA-Matrix und in Lösung untersucht. Im Festkörper weisen die Verbindungen grüne bzw. gelb-orange Emissionen mit moderaten Quantenausbeuten auf. Durch die Einbettung in eine PMMA-Matrix verschieben sich die Emissionen hypsochrom, zu himmelblau und grün. Damit einhergehend ist eine Erhöhung der Quantenausbeute auf bis zu 0.96. Während die Absorptionsmaxima nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels sind, weisen die Emissionen teils große *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 18800 cm^{-1} auf. Dies deutet auf einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes hin. Die Quantenausbeuten in Lösung sind moderat, zudem liegen für beide Verbindungen hohe strahlende Ratenkonstanten vor. Die Untersuchung hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften ergab, dass beide Chromophore in Toluol geringe ΔE_{ST}-Werte von 0.26 bzw. 0.09 eV besitzen. Zudem konnte eine gesteigerte Emissionsintensität unter Ausschluss von Sauerstoff beobachtet werden, sodass eine Triplett-Beteiligung an der Emission möglich erscheint. Des Weiteren weisen beide Chromophore auch in einem 1wt% PMMA-Film geringe ΔE_{ST}-Werte von 0.21 bzw. 0.07 eV auf. Es konnte zudem gezeigt werden, dass jeweils eine verzögerte Emission beobachtet werden kann. Die Lebensdauern der verzögerten Emissionen betragen 74.5 bzw. 2 µs. Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der verzögerten Emission ist indikativ für TADF-Eigenschaften.

3.9 Triphenylamin-Acridin-Chromophore

3.9.1 Literaturübersicht

Acridin ist eine heterocyclische Verbindung, die erstmals 1871 von *Gräbe* und *Caro* isoliert wurde.[149] Es besitzt eine rigide, planare Struktur und weist typischerweise eine geringe Emission in Lösung oder im Festkörper auf.[150] Es ist unter anderem mittlerweile weit verbreitet eingesetzt als Lochtransportmaterial in OLEDs[151] oder auch als Photosensibilisator in DSSCs.[152]

Lee veröffentlichte 2020 eine blau emittierende Verbindung bestehend aus einem Triphenylamin-Donor, sowie einer verschmolzenen Donor-Akzeptor Einheit eines Dihydroacridins und Indolocarbazols (Abbildung 106). Diese Verbindung weist eine schmale Emissionsbande sowie eine hohe EQE von 6.3 % in Kombination mit einer sehr guten Stabilität des Devices auf.[153]

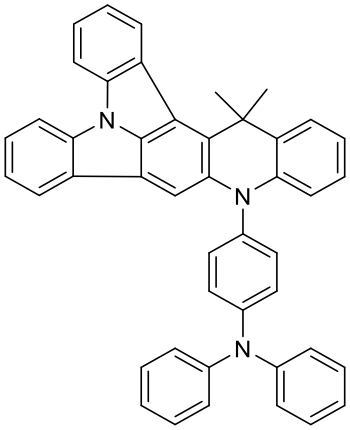


Abbildung 106: Triphenylamin-Acridin basierter Chromophor mit blauer Emission.[153]

Aber auch einfachere Donor-Akzeptor-Konjugate sind bereits bekannt. 2014 entwickelten *Ma* und *Yang* einen Chromophor, der einen hybridisierten lokal und charge-transfer angeregten Zustand besitzt (Abbildung 107). Er zeichnet sich durch einen großen energetischen Abstand zwischen dem ersten und zweiten angeregten Triplett-Zustand aus. Dadurch wird die interne Konversion (IC) zwischen diesen Zuständen verringert. Ein sogenannter „hot-exciton“-Kanal wird durch die energetische Nähe des T_2 zum S_1 eröffnet. Dieser ermöglicht reverses Intersystem Crossing und erhöht somit die theoretische IQE auf 100 %. Quantenchemische Rechnungen ergaben einen Verdrillungswinkel von 67 ° zwischen dem Triphenylamin-Donor und Acridin-Akzeptor. Dies unterstützt die Beobachtung eines starken CT-Charakters dieser Verbindung. Dieser ist ausschlaggebend für die im Endeffekt geringe Elektrolumineszenz mit einem EQE-Wert von 2.5 %.[154] Diese Emitter werden aufgrund ihrer Fähigkeit Protonen aufzunehmen auch als Sensoren zur Detektion von Diethylchlorphosphat (DCP) eingesetzt.

Durch Protonierung wird die Fluoreszenz gelöscht und der Chromophor verfärbt sich augenscheinlich rot.[155] Neben der *para*-Position wurde auch die *meta*-Position am Triphenylamin untersucht. Es resultierten ähnliche Eigenschaften. Beide Verbindungen formen zudem Dimere mit antiparallelem π-stacking und grüner Emission.[156]

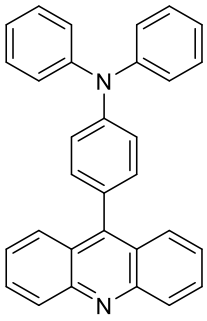


Abbildung 107: TPA-9AC als literaturbekannter HLCT Emitter.[154]

Basierend auf diesen Ergebnissen untersuchten sie verschiedene Isomere. Es wurde die 1-, 2- und 3-Position des Acridins untersucht. Die Synthese der Donor-Akzeptor Konjugate konnte erfolgreich durch eine *Suzuki*-Kupplung in wässrigem Medium erfolgen. Aufgrund des Substitutionsmusters wurde ein abnehmender Verdrillungswinkel festgestellt. Dies resultierte in einem zunehmenden Überlapp der Orbitale des Triphenylamins und Acridins. Damit verbunden ist eine höhere Oszillatorstärke für den Übergang in den elektronischen Grundzustand, da der LE-Charakter zunimmt. Für das Derivat TPA-3AC wurde demzufolge der höchste EQE-Wert eines Devices mit 3.0 % erreicht.[150] Trotz der Veränderung des strukturellen Designs, können noch keine EQE-Werte >5 % erzielt werden.

Auch TADF-Chromophore mit Acridin Einheiten sind bereits bekannt. In den Chromophoren fungiert das Acridin als Donor. Weitere Donoren wie Carbazol sind oftmals daran angebunden, sodass ein sogenannter hybrider Donor vorliegt. Als Akzeptoren dienen häufig Pyrimidine oder Triazine (Abbildung 108).[157,158] In gedopten OLED Devices konnten damit EQE-Werte von 22.6 % erzielt werden. Auch Spiroverbindungen in denen Acridine als Donoren dienen, weisen sehr gute EQE-Werte von bis zu 25.6 % auf.[159]

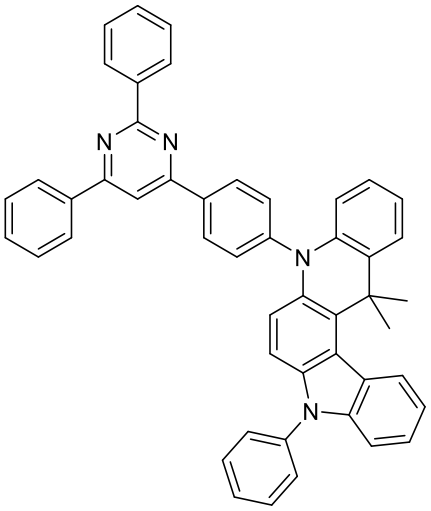
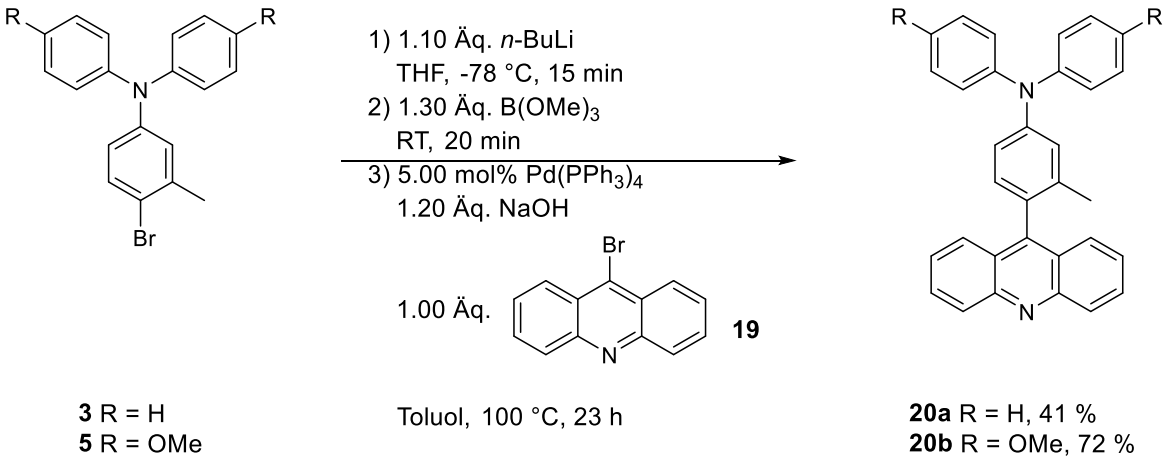


Abbildung 108: Literaturbekannter TADF Chromophor 34AcCz-Trz.[158]

3.9.2 Synthese

In der Literatur werden Dihydroacridine häufig aufgrund ihres Elektronenreichtums als Donoren eingesetzt. Sie finden oftmals in OLEDs als Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterial Anwendung. Jedoch zeigen einige Derivate der Triphenylamin-Acridin-Chromophore wie das TPA-9AC interessante Eigenschaften, wie zum Beispiel einen HLCT-Charakter des ersten angeregten Zustandes.[154] Der literaturbekannte TPA-9AC-Chromophor wurde im Rahmen dieser Arbeit in seinem Design modifiziert. Über die BLEBS-Sequenz konnten unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator und Natriumhydroxid als Base, sowie Toluol als Cosolvens zwei neue Chromophore in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 25).



3 R = H
5 R = OMe

20a R = H, 41 %
20b R = OMe, 72 %

Schema 25: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Triphenylamin-Acridin-Chromophore **20**.

Für eine stärkere Verdrillung und damit einem geringen Überlapp der Grenzorbitale wurde eine Methylgruppe in *ortho*-Position zur Kupplungsposition eingeführt. Durch die Methoxygruppen sollte der Donor-Charakter erhöht werden, was sich in den vorangegangenen Substanzklassen als effektiv in der Reduktion des ΔE_{ST}-Wertes erwiesen hat.

3.9.3 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung wurden ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, sowie zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen. Das Molekül wurde zudem massenspektroskopisch und elementar analytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung repräsentativ an Verbindung **20b** vorgenommen (Abbildung 109).

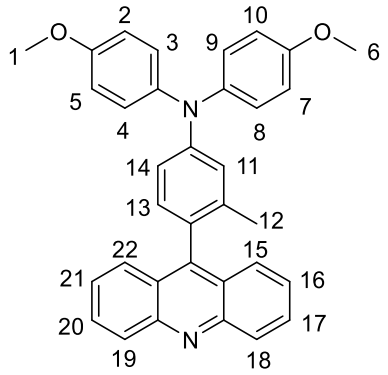


Abbildung 109: Lokantensatz der Protonen der Verbindung **20b**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 110). Bei δ 1.73 liegt ein Singulett mit einem Integral von drei vor. Dies kann den Protonen der Methylgruppe an der Position 12 zugeordnet werden. Dazu tieffeldverschoben bei δ 3.81 liegt ein weiteres Singulett mit einem Integral von sechs vor. Dieses Signal ist den Protonen der Positionen 1 und 6 zuzuordnen. Aufgrund der Nähe zum Sauerstoffkern sind diese Protonen stärker entschirmt. Im aromatischen Bereich ist zunächst bei δ 6.90 ein Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins zu erkennen. Dieses besitzt die Kopplungskonstanten ^{3}J = 8.0 Hz und ^{4}J = 2.2 Hz. Dadurch werden die Kopplungen des Protons der Position 14 zu den Protonen an den Positionen 13 und 11 beschrieben. Bei δ 6.95 – 6.98 liegt ein Multiplett mit einem Integral von vier vor. Dieses kann den chemisch äquivalenten Protonen der Positionen 3, 4, 8 und 9 zugeordnet werden. Durch die Nähe zum Stickstoffkern werden diese entschirmt und sind daher tieffeldverschoben. Bei δ 6.99 liegt ein weiteres Dublett mit einem Integral von eins vor. Dieses Signal kann durch die Kopplungskonstante ^{4}J = 1.8 Hz dem Proton an der Position 11 zugeordnet werden. Es folgt ein weiteres Dublett mit einem Integral von eins bei δ 7.07. Durch die ^{3}J-Kopplung mit einer Konstante von 8.3 Hz kann dieses Signal dem Proton an der Position 13 zugeordnet werden. Durch die Nähe zum Sauerstoffkern, der eine höhere Elektronegativität besitzt als der Stickstoffkern sind die chemisch äquivalenten Protonen an den Positionen 2, 5, 7 und 10 tieffeldverschoben. Diesen kann das Multiplett mit einem Integral von vier bei δ 7.19 – 7.24 zugeordnet werden. Noch weiter tieffeldverschoben befinden sich die Signale der Protonen des Acridins. Bei δ 7.52 liegt ein Dublett eines Dublett eines Dublett vor. Dieses weist drei Kopplungskonstanten mit ^{3}J = 8.7 Hz, ^{3}J = 6.5 Hz und ^{4}J = 1.2 Hz auf. Aufgrund der

Multiplizität kann dieses Signal den chemisch äquivalenten Protonen der Positionen 16 und 21 zugeordnet werden. Etwas dazu tieffeldverschoben bei δ 7.68 liegt ein Multiplett mit einem Integral von zwei vor. Außerdem ist im NOESY-Spektrum die Nähe dieses Protons zu dem Proton an der Position 13 zu erkennen. Daher wird das Signal den chemisch äquivalenten Protonen an den Positionen 15 und 22 zugeordnet. Das Dublett eines Dublett eines Dublett bei δ 7.82 mit einem Integral von zwei und den Kopplungskonstanten ^3J = 8.8, 6.5 Hz und ^4J = 1.4 Hz kann den Protonen an den Positionen 17 und 20 zugewiesen werden. Die Kopplungskonstanten beschreiben die Kopplungen zu den jeweils chemisch äquivalenten Protonen 18, 19 sowie 16, 21 und 15, 22. Zuletzt liegt ein weiteres Multiplett bei δ 8.20 – 8.23 mit einem Integral von zwei vor. Dieses ist den Protonen an den Positionen 18 und 19 zuzuordnen. Aufgrund der Nähe zum Stickstoffkern sind diese entschirmt und daher tieffeldverschoben.

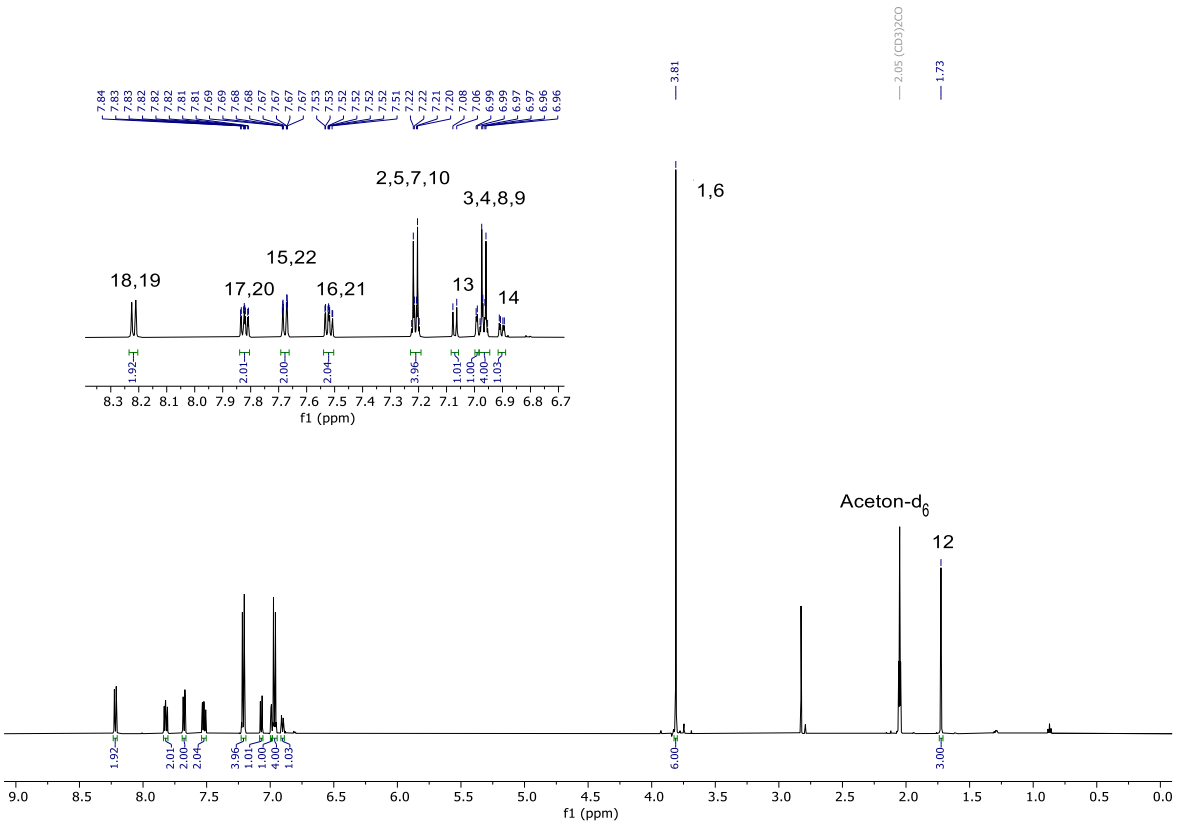


Abbildung 110: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **20b** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 600 MHz und 293 K.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum wird anhand des folgenden Lokantensatzes vorgenommen (Abbildung 111).

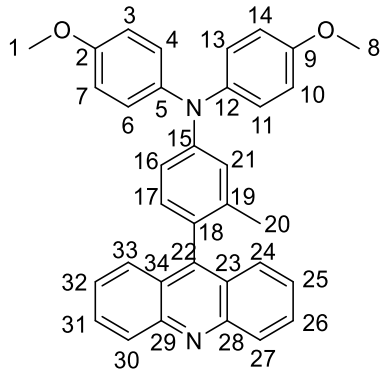


Abbildung 111: Lokantensatz der Kohlenstoffkerne der Verbindung **20b**.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 112). Die entsprechende Zuordnung erfolgte anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und dem DEPT-Experiment. Das Signal bei δ 20.2 kann dem Kohlenstoffkern der Methylgruppe zugeordnet werden. Dazu tieffeldverschoben aufgrund der Nähe zum Sauerstoffkern sind die Kohlenstoffkerne an den Positionen 1 und 8. Ihnen kann das Signal bei δ 55.7 zugeordnet werden Im aromatischen Bereich bei δ 115.8 ist zunächst ein intensitätsstarkes Signal zu erkennen, das im DEPT-Experiment ein positives Signal erzeugt. Dieses kann den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen an den Positionen 4, 6, 11 und 13 zugeordnet werden. Es folgen zwei Signale bei δ 117.8 und 121.5. Diese sind über die zweidimensionale NMR-Spektroskopie eindeutig den Kohlenstoffkernen an den Positionen 16 und 21 zuzuordnen. Ebenso über das HSQC- und DEPT-Spektrum zugeordnet werden kann das Signal bei δ 126.3. Es wird von den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen der Positionen 25 und 32 erzeugt. Darauf folgt bei δ 126.7 das Signal zweier chemisch äquivalenter quartärer Kohlenstoffkerne. Über die zweidimensionale NMR-Spektroskopie kann dieses den Kernen an den Positionen 23 und 34 zugeordnet werden. Bei δ 127.4 liegt im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal vor. Es ist eindeutig den Kohlenstoffkernen der Positionen 24 und 33 zuzuordnen. Darauf folgt das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei δ 127.5. Durch ein HMBC-Spektrum kann die Zuordnung zu dem Kohlenstoffkern an Position 19 erfolgen. Bei δ 128.1 liegt wiederum ein intensitätsstarkes Signal vor. Es ist den Kernen der Positionen 3, 7, 10 und 14 zuzuordnen, die aufgrund der Nähe zum elektronegativen Sauerstoffkern besonders tieffeldverschoben sind. Es folgen zwei Signale bei δ 130.7 und 130.8, die eindeutig den Kohlenstoffkernen der Positionen 26, 31 und 27, 30 über die zweidimensionale NMR-Spektroskopie zugeordnet werden können. Leicht tieffeldverschoben bei δ 131.7 liegt im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal vor, das dem Kohlenstoffkern an der Position 17

zugeordnet werden kann. Noch stärker tieffeldverschoben sind nur noch Signale quartärer Kohlenstoffkerne zu beobachten, welche durch ein HMBC-Spektrum zugeordnet werden konnten. Bei δ 138.1 tritt zunächst das Signal für den Kohlenstoffkern an Position 18 auf. Deutlich tieffeld dazu verschoben bei δ 141.5 liegt ein intensiveres Signal vor, welches den Kohlenstoffkernen der Positionen 5 und 12 zugeordnet werden kann. Darauf folgt bei δ 147.5 das Signal für den Kern an Position 22. Mit einer in etwa doppelt so hohen Intensität liegt das Signal bei δ 149.9 vor. Dieses ist den Kohlenstoffkernen an den Positionen 28 und 29 zuzuordnen. Aufgrund der direkten Nähe zum Stickstoffkern liegt eine starke Entschirmung vor, sodass das Signal stark ins Tieffeld verschoben ist. Das Signal bei δ 150.3 kann dem Kohlenstoffkern der Position 15 zugeordnet werden. Am stärksten tieffeldverschoben ist das Signal der Kohlenstoffkerne der Positionen 2 und 9. Durch die direkte Nachbarschaft zu den Sauerstoffkernen sind die Kohlenstoffkerne stark entschirmt.

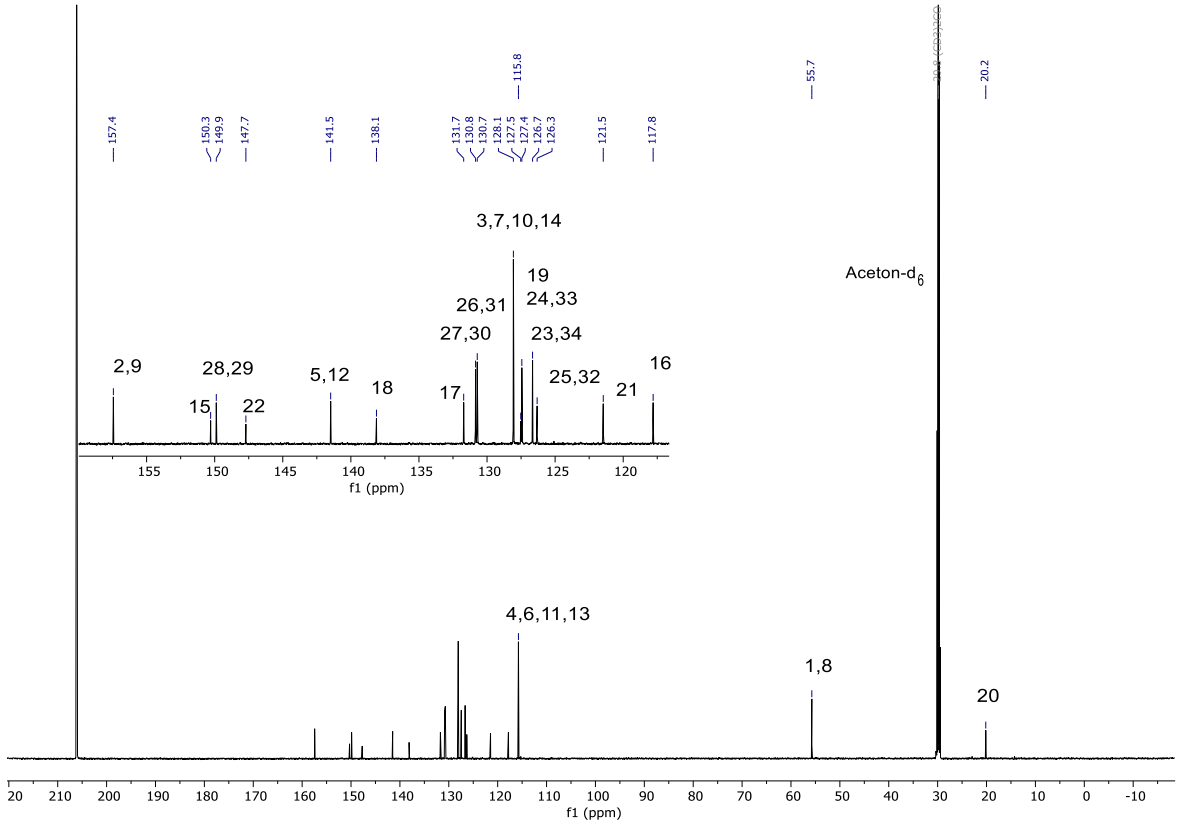


Abbildung 112: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **20b** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 151 MHz und 293 K.

3.9.4 Photophysikalische Eigenschaften

3.9.4.1 Festkörperemission

Die Verbindungen **20** sind bei Bestrahlung mit UV-Licht augenscheinlich emissiv. Daher wurden die Emissionsspektren dieser Verbindungen im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 113 dargestellt. Beide Verbindungen besitzen nur ein Emissionsmaximum bei 508 (**20a**) bzw. 529 nm (**20b**). Durch den stärkeren Donor-Charakter des Triphenylamins in Verbindung **20b** ist die Emission bathochrom verschoben. Die Quantenausbeuten dieser Verbindung sind gering mit 0.08 (**20a**) bzw. 0.04 (**20b**). Eine weitere Charakterisierung der Emission ist über die FWHM-Werte möglich. Die Bande des Chromophors **20b** ist mit 2538 cm^{-1} deutlich schmaler als die der Verbindung **20a** (Tabelle 37). Dadurch kann ein klarer Farbeindruck erzielt werden. Es entspricht jedoch nicht den Erwartungen, da die Verbindung **20b** einen stärkeren CT-Charakter aufweist. Die CIE-Koordinaten beschreiben die Emissionen der Verbindungen qualitativ als grün (Abbildung 114).

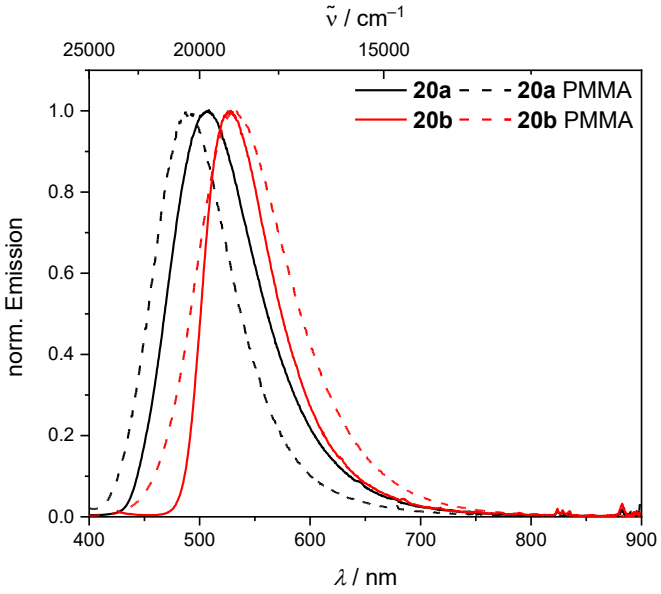


Abbildung 113: Emissionsspektren der Verbindungen **20** im Festkörper (durchgezogene Linie) und im 1wt% PMMA-Film (gestrichelte Linie) (T = 293 K).

Durch eine Einbettung in die PMMA-Matrix wird die Emission dieser Chromophore nur leicht beeinflusst. Die Emissionsmaxima verschieben sich hypsochrom zu 491 (**20a**) bzw. 533 nm (**20b**). Durch die Rigidisierung werden nicht-strahlende Desaktivierungspfade minimiert, sodass die Emission bei einer höheren Energie erfolgt. Damit einhergehend sind auch erhöhte Quantenausbeuten von 0.36 für beide Verbindungen (Tabelle 37). Die FWHM-Werte der Verbindungen erhöhen sich, sodass der Farbeindruck durch die Einbettung negativ beeinflusst

wird. Die qualitative Beschreibung durch die CIE-Koordinaten zeigt für Verbindung **20a** eine himmelblaue Emission und für Verbindung **20b** eine grün-gelbliche Emission an (Abbildung 114).

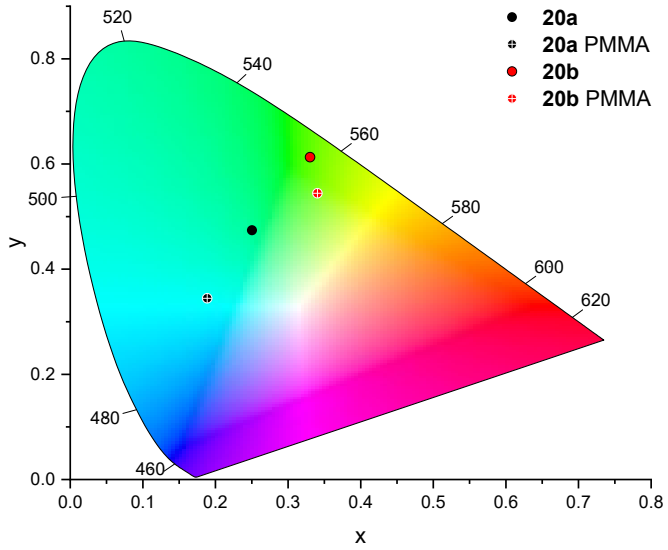


Abbildung 114: CIE-Diagramm der Emissionen der Verbindungen **20** im Festkörper und in einem 1 wt% PMMA-Film.

Tabelle 37: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **20** im Festkörper und im PMMA-Film.

Verbindung	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
20a	508 (0.08)	3497 (0.43)	0.235, 0.461
20b	529 (0.04)	2538 (0.31)	0.319, 0.622
Im PMMA-Film			
20a	491 (0.36)	3470 (0.43)	0.179, 0.324
20b	533 (0.36)	3425 (0.42)	0.325, 0.544

Zu den untersuchten photophysikalischen Eigenschaften im Festkörper gehört neben der Emission ebenso die Lumineszenzlebensdauer. In Abbildung 115 sind die Abklingkurven der Emissionen der Verbindungen **20** dargestellt. Im Festkörper weist die Verbindung **20a** eine lange Lumineszenzlebensdauer von 34.84 ns auf. Dies ist im Hinblick auf andere organische Chromophore, die Lebensdauern zwischen 1 und 10 ns aufweisen, deutlich länger. Dieser Befund kann auf das Vorliegen eines Excimers hindeuten.[129] Um dies herauszufinden, wird auch das Emissionsspektrum der Verbindung **20a** herangezogen. Es weist keine besondere

Verbreiterung auf, die das Vorliegen eines Excimers bestätigen würde. Die Lumineszenzlebensdauer der Verbindung **20b** beträgt hingegen nur 2.12 ns und liegt damit im zu erwartenden Bereich. Unter Zuhilfenahme der Quantenausbeute wurden sowohl die strahlenden k_r als auch die nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} ermittelt. Die strahlende Ratenkonstante unterscheidet sich für beide Verbindungen um eine Größenordnung von der nicht-strahlenden Ratenkonstante (Tabelle 38). Der angeregte Zustand wird bevorzugt über nicht-strahlende Desaktivierungspfade depopuliert. Aufgrund der langen Lebensdauer des angeregten Zustandes der Verbindung **20a** ist die strahlende Ratenkonstante nochmals eine Größenordnung geringer als für die Verbindung **20b**. Vergleichend zum Festkörper wurden auch die Lumineszenzlebensdauern der Verbindungen eingebettet in einen PMMA-Film bestimmt. Für die Verbindung **20a** nimmt die Lebensdauer des angeregten Zustandes auf 6.88 ns ab. Die gleichzeitige Zunahme der Photolumineszenzquantenausbeute resultiert damit in einer um eine Größenordnung höheren strahlenden Ratenkonstante für diese Verbindung. Die nicht-strahlende Ratenkonstante ist kompetitiv in derselben Ordnung und fast doppelt so groß wie k_r. Der angeregte Zustand wird daher weiterhin bevorzugt durch nicht-strahlende Desaktivierungspfade depopuliert.

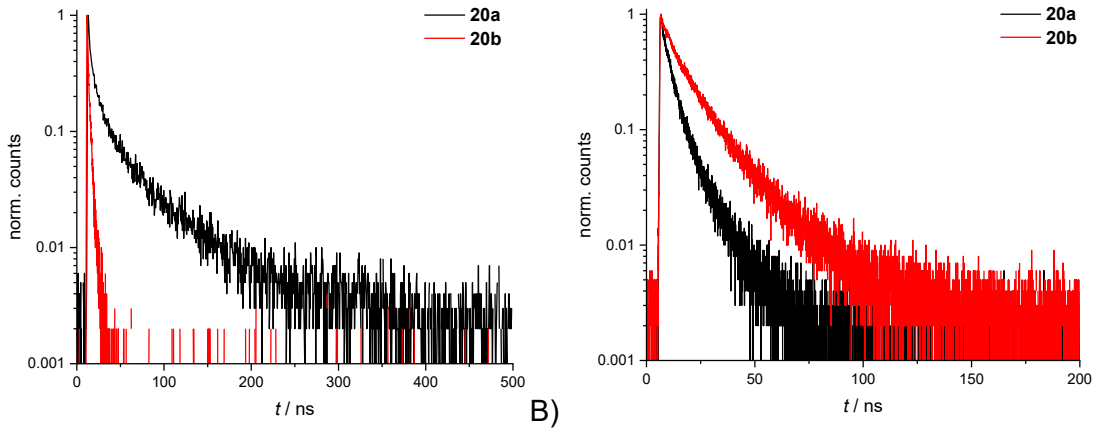


Abbildung 115: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **20**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film.

Für die Verbindung **20b** wird eine Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer auf 14.50 ns beobachtet. Die strahlende Ratenkonstante nimmt auf $2.48 \cdot 10^7$ s^{-1} zu. Gleichzeitig kann eine Abnahme der nicht-strahlenden Ratenkonstante um eine Größenordnung verzeichnet werden. Beide Ratenkonstanten sind dementsprechend kompetitiv in derselben Ordnung. Da k_{nr} in etwa doppelt so groß ist wie k_r überwiegen nicht-strahlende Desaktivierungspfade auch weiterhin.

Tabelle 38: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **20** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
Im Festkörper				
20a	0.08	34.84	$2.30 \cdot 10^6$	$2.64 \cdot 10^7$
20b	0.04	2.12	$1.89 \cdot 10^7$	$4.53 \cdot 10^8$
Im PMMA-Film				
20a	0.36	6.88	$5.23 \cdot 10^7$	$9.30 \cdot 10^7$
20b	0.36	14.50	$2.48 \cdot 10^7$	$4.41 \cdot 10^7$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.9.4.2 Emission in Lösung

Die photophysikalischen Eigenschaften wurden ebenfalls in Lösung untersucht. Dazu wurden UV/Vis- und Emissionsspektren aufgenommen (Abbildung 116). Die Absorptionsspektren beider Verbindungen in Toluol sind sehr ähnlich. Das längstwellige Maximum liegt bei 381 (**20a**) bzw. 405 nm (**20b**). Die Extinktionskoeffizienten ε dieser Banden sind sehr gering und betragen 8300 (**20a**) bzw. 6500 M^{-1} cm^{-1}. Beide Verbindungen besitzen noch weitere Absorptionsmaxima bei höherer Energie mit höheren Extinktionskoeffizienten (Tabelle 39). Die vibronische Feinstruktur des Acridins ist in den Absorptionsspektren gut zu erkennen. Dies deutet auf eine starke Verdrillung der Chromophore hin.

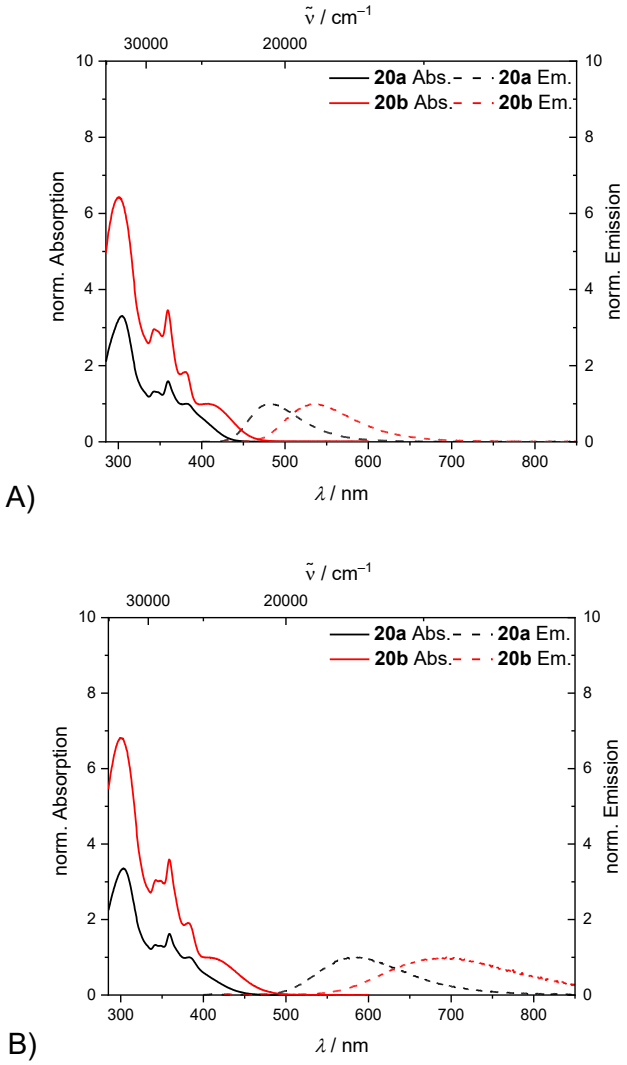
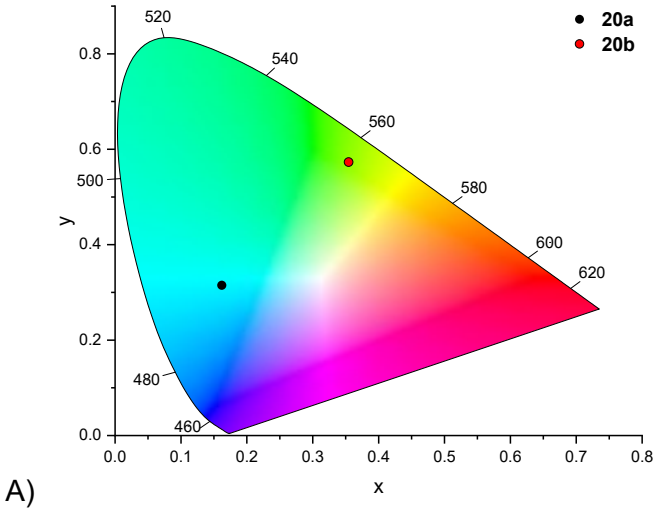


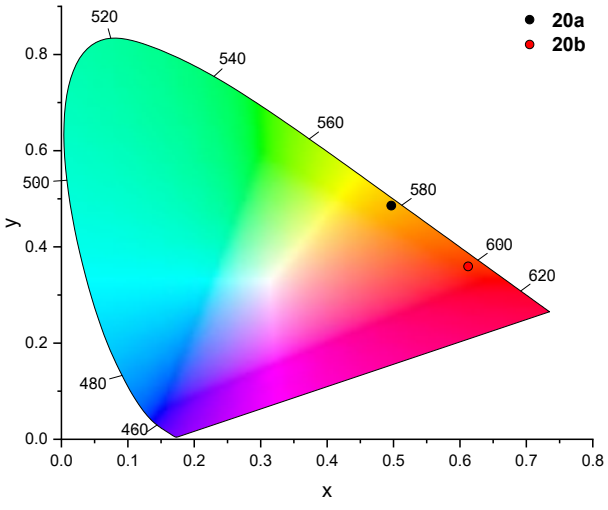
Abbildung 116: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **20**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**20**)= 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Emissionsspektren unterscheiden sich aufgrund der elektronischen Struktur der Chromophore. Da die Verbindung **20b** einen stärkeren Triphenylamin-Donor besitzt, ist die

Emission bathochrom zu Verbindung **20a** verschoben. Die Emissionsmaxima liegen bei 483 (**20a**) und 532 nm (**20b**). In Toluol können bereits *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 5900 cm^{-1} erzielt werden. Die Quantenausbeuten dieser Verbindungen sind moderat mit Werten von 0.23 (**20a**) und 0.30 (**20b**). Eine weitere Charakterisierung kann über die FWHM-Werte erfolgen. Dieser ist besonders für die Verbindung **20a** kleiner als 3000 cm^{-1}, sodass diese für diese Verbindung ein klarer Farbeindruck vorliegt (Tabelle 39). Der Wert ist für die Verbindung **20b** jedoch nur minimal erhöht. Durch die Triphenylamin-Acridin Chromophore **20** werden in Toluol himmelblaue bzw. hellgrüne Farbeindrücke erzielt, was anhand der CIE-Diagramme klar zu erkennen ist (Abbildung 117A).



A)



B)

Abbildung 117: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **20**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Die Absorptionsspektren in Dichlormethan zeigen in der Lage der Absorptionsmaxima keine bis geringe Unterschiede zu Toluol, sodass angenommen werden kann, dass ein unpolarer Grundzustand vorliegt. Die längstwelligen Absorptionsmaxima liegen bei 381 (**20a**) und

405 nm (**20b**). Zudem können auch hier Banden bei höherer Energie beobachtet werden (Tabelle 39). Die Extinktionskoeffizienten ε betragen 7700 (**20a**) und 4000 M^{-1} cm^{-1} (**20b**) für die längstwelligen Absorptionsbanden.

Die Emissionsspektren werden hingegen von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst. Die Maxima sind gegenüber Toluol stark bathochrom verschoben zu 587 (**20a**) bzw. 694 nm (**20b**). Es werden *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 10300 cm^{-1} erreicht (Tabelle 39). Diese enorme Verschiebung deutet auf einen CT-Charakter des angeregten Zustandes hin. Untermauert wird diese Annahme durch die FWHM-Werte in Dichlormethan. Diese weisen für beide Verbindungen eine Zunahme auf. Die Bandenbreiten betragen 3495 bzw. 3679 cm^{-1}. Einhergehend mit der bathochromen Verschiebung liegen die Farbeindrücke der Verbindungen im orangen bis sogar rötlichen Bereich (Abbildung 117B).

Tabelle 39: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **20** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	**$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})**	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	***Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
20a	381 (8300) 360 (13300) 343 (11000) 304 (27600)	483 (0.23)	5500	2979 (0.37)	0.162, 0.315
20b	405 (6500) 380 (11800) 360 (22300) 344 (19100) 303 (41500)	532 (0.30)	5900	3166 (0.39)	0.354, 0.573
In Dichlormethan					
20a	381 (7700) 359 (12600) 342 (10400) 303 (26200)	587 (0.34)	9200	3495 (0.44)	0.497, 0.486
20b	405 (4000) 382 (7600) 359 (14200) 347 (12000) 303 (26900)	694 (0.31)	10300	3679 (0.45)	0.612, 0.359

Einen noch tieferen Einblick in die elektronischen Eigenschaften liefern die Lumineszenzlebensdauern der Chromophore. In Toluol liegen für beide Emissionen

monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 118A). Die daraus ermittelten Lebensdauern betragen 3.81 (**20a**) und 8.55 ns (**20b**). Damit liegen sie im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Die Lebensdauer der Verbindung **20b** ist zudem länger, da die Emission dieser Verbindung bathochrom verschoben ist. Unter Zuhilfenahme der Quantenausbeute konnten die strahlenden k_r und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} für beide Chromophore ermittelt werden. Zunächst sind die strahlenden Ratenkonstanten für beide Verbindungen hoch und liegen in der Größenordnung von 10^7 s^{-1} (Tabelle 40). Für die Verbindung **20a** liegt allerdings eine um eine Ordnung höhere nicht-strahlende Ratenkonstante vor. Die Entvölkerung des ersten angeregten Zustandes erfolgt daher bevorzugt über nicht-strahlende Desaktivierungspfade. Für die Verbindung **20b** sind beide Ratenkonstanten kompetitiv in derselben Ordnung. Jedoch ist auch die nicht-strahlende Ratenkonstante dieser Verbindung mehr als doppelt so hoch wie die strahlende Ratenkonstante (Tabelle 40). In Dichlormethan liegen ebenfalls für beide Verbindungen monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 118B). Die bestimmten Lebensdauern betragen 15.15 (**20a**) und 2.63 ns (**20b**). Für die Verbindung **20a** verlängert sich die Lebensdauer einhergehend mit der bathochromen Verschiebung. Anders ist es für die Verbindung **20b**. Die Lebensdauer beträgt trotz bathochromer Verschiebung nur noch etwa ein Drittel der Lebensdauer in Toluol (Tabelle 40). Die strahlende Ratenkonstante dieser Verbindung erhöht sich auf $1.18 \cdot 10^8$ s^{-1}. Eine gleichartige Erhöhung kann bei der nicht-strahlenden Ratenkonstante beobachtet werden. Dennoch ist k_{nr} doppelt so hoch wie k_r, sodass eine bevorzugte Desaktivierung über nicht-strahlende Pfade erfolgt.

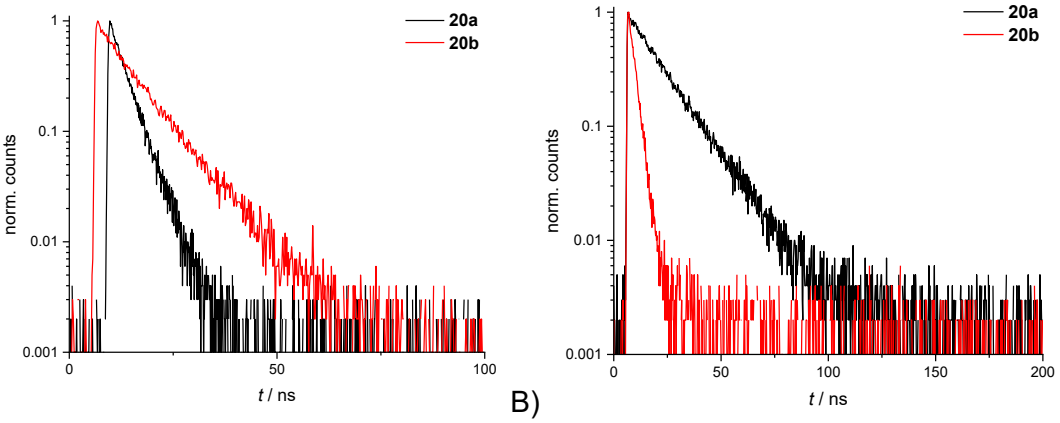


Abbildung 118: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **20**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Vermutlich liegt in Dichlormethan ein anderes Konformer der Verbindung **20b** vor. Für die Verbindung **20a** verringern sich sowohl die strahlende als auch die nicht-strahlende Ratenkonstante. Sie sind kompetitiv in derselben Ordnung, k_r beträgt nur noch ein Drittel im Vergleich zu Toluol. Da jedoch eine Erhöhung der Quantenausbeute verzeichnet werden

konnte, ist eine längere Lebensdauer eine resultierende Konsequenz. Auch für diese Verbindung kann das Vorliegen eines anderen Konformers nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 40: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **20** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
20a	0.23	3.81	$6.04 \cdot 10^7$	$2.02 \cdot 10^8$
20b	0.30	8.55	$3.51 \cdot 10^7$	$8.19 \cdot 10^7$
In Dichlormethan				
20a	0.34	15.15	$2.24 \cdot 10^7$	$4.36 \cdot 10^7$
20b	0.31	2.63	$1.18 \cdot 10^8$	$2.62 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.9.4.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Die Triphenylamin-Acridin-Chromophore **20** wurden weiterhin auf mögliche TADF-Eigenschaften untersucht. Dazu wurden zunächst die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren beider Verbindungen in Toluol bei 77 K aufgenommen (Abbildung 119). Aus den onset-Werten konnten dann die ΔE_{ST}-Werte abgeschätzt werden.[25]

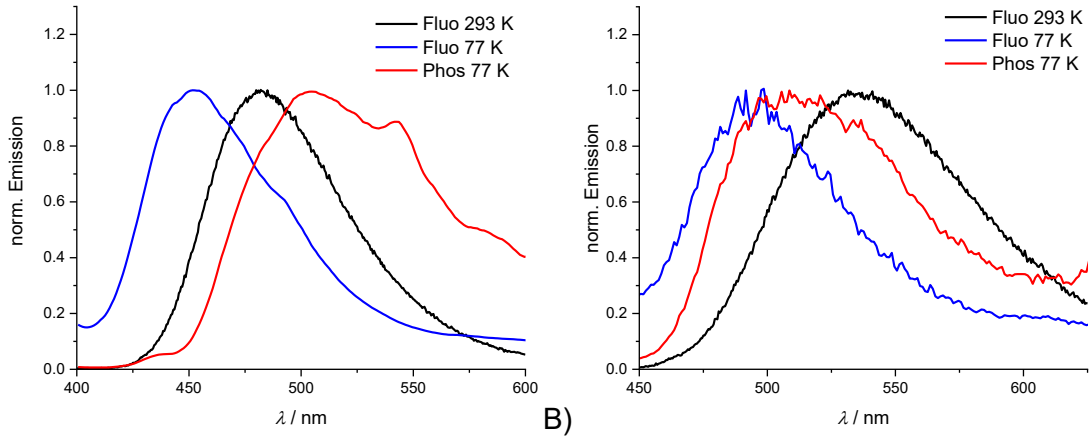


Abbildung 119: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **20** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Die Fluoreszenz bei 77 K ist gegenüber der Fluoreszenz bei 293 K hypsochrom verschoben. Dies ist auf die Rigidisierung in dem glasartigen Zustand zurückzuführen, die nicht-strahlende Desaktivierungspfade minimiert.[25,82] Daher erfolgt die Emission von Licht höherer Energie. Die Phosphoreszenz ist gegenüber der Fluoreszenz bathochrom verschoben. Da für diese ebenfalls bei 77 K eine hypsochrome Verschiebung angenommen wird, wurden die ΔE_{ST}-Werte aus den Spektren bei 77 K ermittelt. Für die Verbindung **20a** liegt ein Wert von 0.28 eV vor. Dieser ist gering genug, um ein reverses Intersystem Crossing erwarten zu können. Durch den stärkeren Triphenylamin-Donor konnte der ΔE_{ST}-Wert der Verbindung **20b** deutlich auf 0.10 eV verringert werden. Damit ist auch für diese Verbindung das Vorhandensein von TADF-Eigenschaften sehr wahrscheinlich. Im Vergleich zu dem Triphenylamin-Chinolin-Chromophor **9c** (0.63 eV), der diegleiche Konstitution aufweist, besitzt die Verbindung ebenfalls einen deutlich geringeren ΔE_{ST}-Wert. Die Anellierung eines weiteren 6-Rings wirkt sich daher ebenfalls positiv auf diesen Wert aus.

Die Verbindungen **20a** und **20b** wurden daher weiter in Lösung auf ihre TADF-Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden die Emissionsintensitäten in nicht-entgaster und entgaster Lösung gemessen (Abbildung 120). Für beide Triphenylamin-Acridin-Chromophore **20** kann eine erhöhte Emissionsintensität unter sauerstofffreien Bedingungen verzeichnet werden. Die Zunahme der Intensität beläuft sich für die Verbindung **20a** auf 26 % und für die Verbindung

20b auf 44 %. Daraus wird zunächst ersichtlich, dass eine Beteiligung des Triplett-Zustandes möglich ist. Jedoch wird auch der Singulett-Zustand durch Sauerstoff gelöscht, sodass nur anhand dieser Emissionsspektren kein eindeutiger Aufschluss über eine Triplett-Beteiligung gegeben ist.

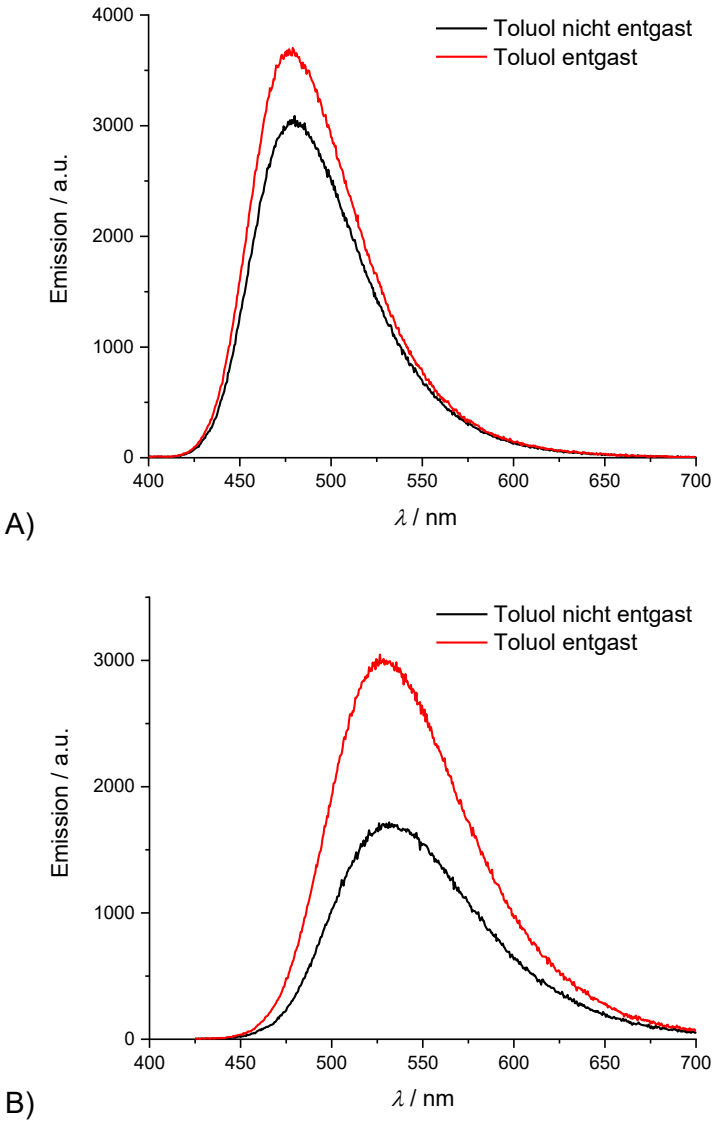


Abbildung 120: Emissionsspektren in nicht-entgastem und entgastem Toluol. A) Der Verbindung **20a**. B) Der Verbindung **20b**. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**20**) = 10^{-6} M, T = 293 K.

Daher wurden ebenfalls die Lumineszenzlebensdauern der Emissionen der Chromophore in sauerstofffreiem Toluol untersucht und mit den Lebensdauern in nicht-entgaster Lösung verglichen (Abbildung 121). Für die Verbindung **20a** verlängert sich die Lebensdauer von 3.81 auf 4.13 ns. Dies entspricht einem Anstieg von 8 %. Die Lebensdauer der Verbindung **20b** verlängert sich von 8.55 auf 12.04 ns. Die Zunahme der Lebensdauer beläuft sich damit auf 29 %. Da die Emissionsintensität und die Lebensdauern sich deutlich in ihren Zunahmen unterscheiden, ist es ein weiterer Hinweis auf eine mögliche Triplett-Beteiligung durch

reverses Intersystem Crossing. Anhand der in Lösung erhobenen Daten kann jedoch keine verlässliche Aussage über tatsächlich vorhandene TADF-Eigenschaften in Lösung getroffen werden.

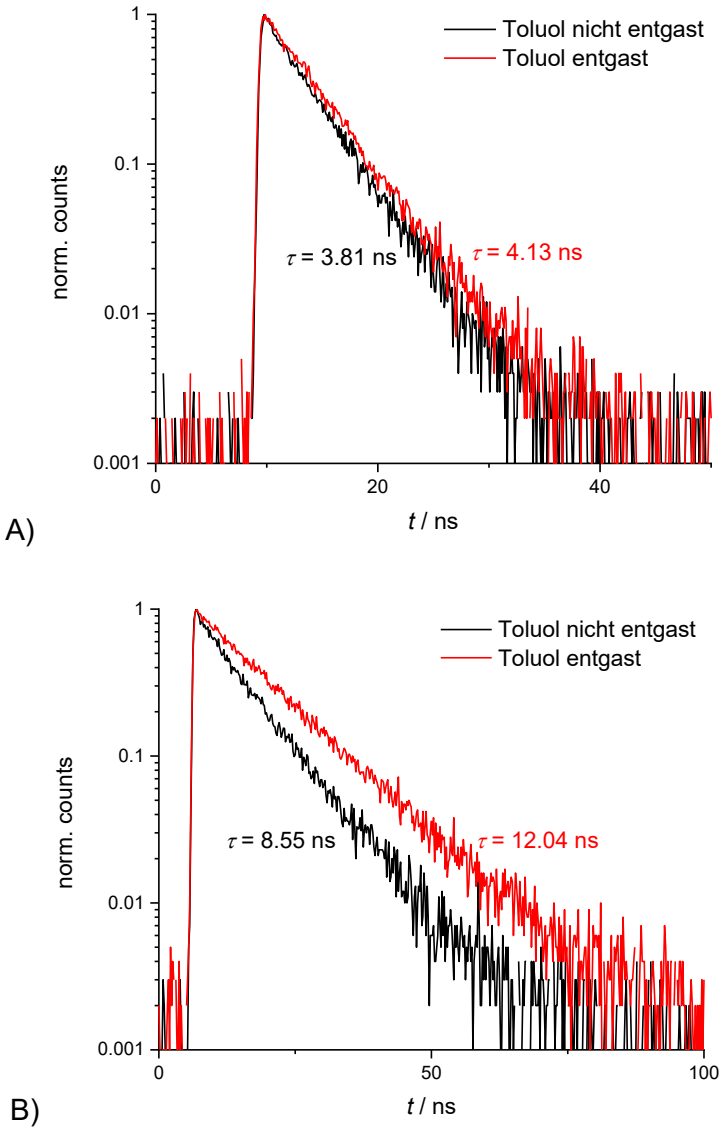


Abbildung 121: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **20** in nicht-entgastem und entgastem Toluol. A) Der Verbindung **20a**. λ_{det} = 483 nm. B) Der Verbindung **20b**. λ_{det} = 532 nm.

Daher wurde die weitere Charakterisierung in einem 1wt% PMMA-Film durchgeführt. Zunächst wurde aus dem Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum der Verbindungen bei 80 K der ΔE_{ST}-Wert für beide Verbindungen ermittelt. Wie in Abbildung 122 zu erkennen ist, liegen beide Emissionen energetisch nah beieinander. Dementsprechend gering sind auch die ΔE_{ST}-Werte. Sie betragen 0.25 (**20a**) und 0.02 eV (**20b**). Damit sollte für beide Verbindungen ein reverses Intersystem Crossing zu beobachten sein.

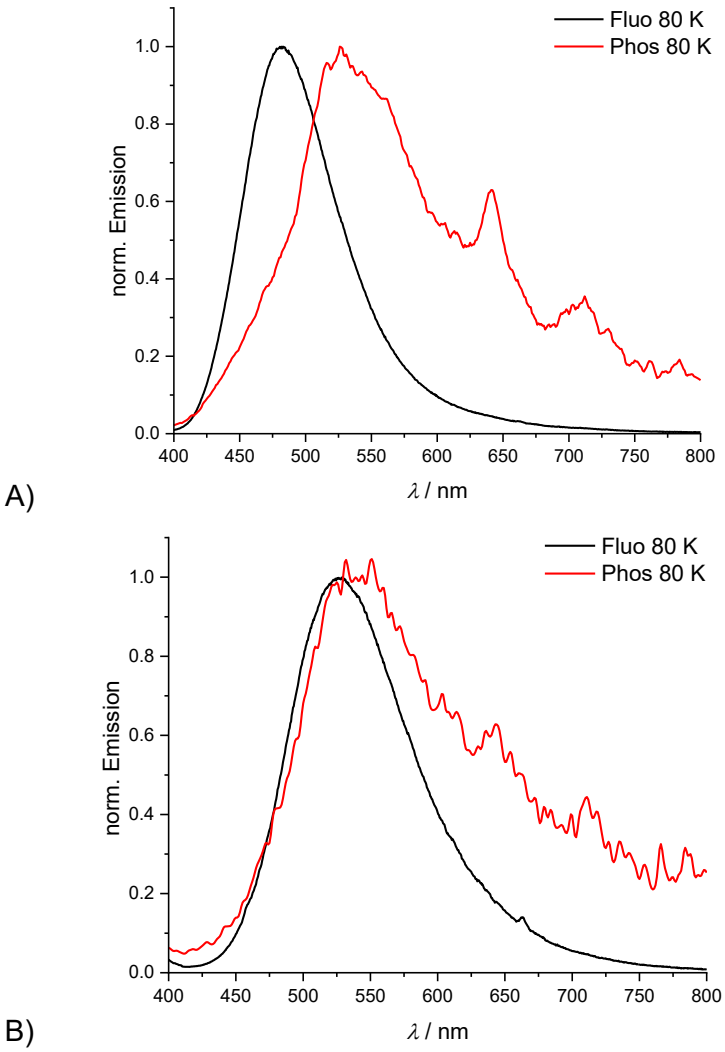
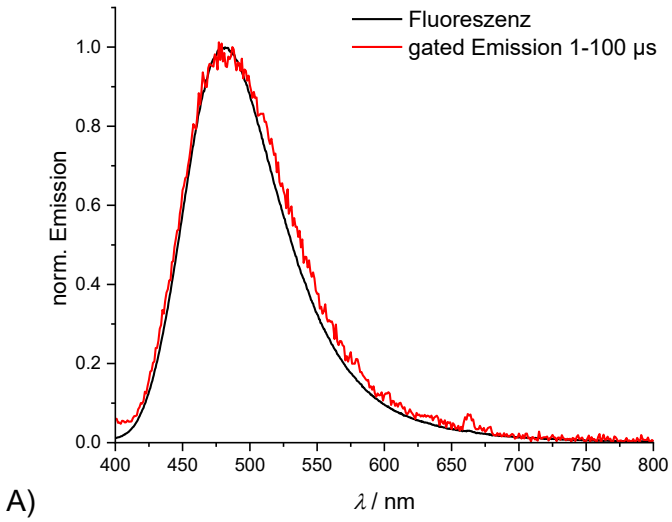
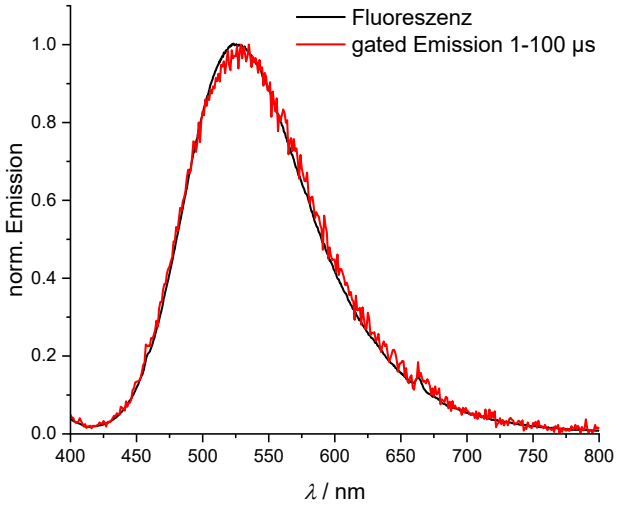


Abbildung 122: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **20** in einem 1wt%-PMMA-Film bei 80 K. A) Verbindung **20a**. B) Verbindung **20b**.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden gated Emissionsspektren beider Verbindungen zwischen 1 und 100 µs aufgenommen (Abbildung 123). Im Fall der Verbindung **20a** ist eine verzögerte Emission zu erkennen. Das Spektrum der verzögerten Emission überlappt außerdem vollständig mit dem Fluoreszenzspektrum, sodass diese Emission aus demselben bzw. einem energetisch sehr nahen Zustand stammt. Auch bei Verbindung **20b** kann bei 300 K eine verzögerte Emission beobachtet werden. Beide Spektren überlappen ebenfalls vollständig und es ist nur eine geringe Differenz zwischen den Maxima zu erkennen. Aufgrund dieser Ergebnisse können für beide Verbindungen TADF-Eigenschaften angenommen werden.



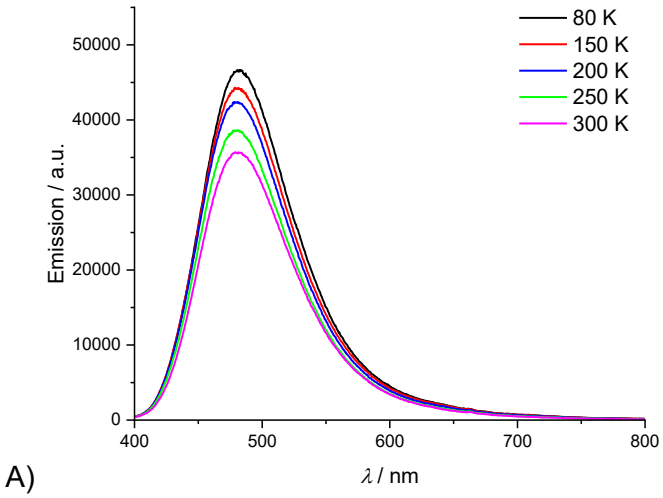
A)



B)

Abbildung 123: Fluoreszenz- und gated Emissionsspektren der Verbindungen **20** in einem 1wt% PMMA-Film bei 300 K. A) Verbindung **20a**. B) Verbindung **20b**.

Für beide Verbindungen wurden die Emissionsspektren bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 80 und 300 K aufgenommen (Abbildung 124). In beiden Fällen ist eine Abnahme der Emissionsintensität mit zunehmender Temperatur sowie eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu erkennen. Dies deutet auf TADF-Eigenschaften hin. Die Bestimmung der Lebensdauer der verzögerten Emission war leider trotz Durchführung mehrmaliger Messung unter Verwendung verschiedener Parameter nicht möglich. Daher kann an dieser Stelle nur die Lebensdauer der prompten Fluoreszenz angegeben werden. Diese beträgt für Verbindung **20a** 6.25 ns und für die Verbindung **20b** 12.95 ns unter Ausschluss von Sauerstoff.



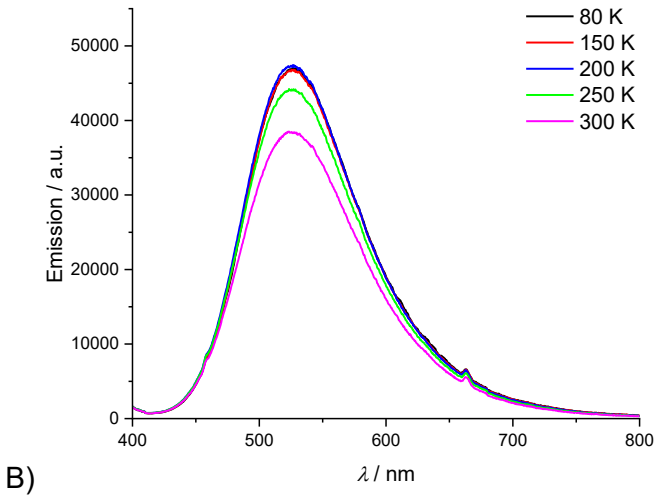


Abbildung 124: Temperaturabhängige Emissionsspektren der Verbindungen **20** in einem 1wt% PMMA-Film. A) Verbindung **20a**. B) Verbindung **20b**.

3.9.5 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode durchgeführt. Zunächst wurde die Geometrie mittels des Funktionales B3LYP[160] und dem Pople Basissatz 6-31G**[101] und Gaussian 09[139] optimiert. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT[102–106] Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums[109,108,107] (PCM) mit Toluol als Lösungsmittel berechnet. Dazu wurde die Kombination des BMK Funktionales[100] und des Pople 6-31G**[101] Basissatzes verwendet. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen.

Die Konformationen beider Verbindungen sind stark verdrillt. Für die Verbindung **20a** wurde ein Winkel von 85.4 ° zwischen dem Tolyl-Linker und dem Acridin-Akzeptor ermittelt. In Verbindung **20b** ist dieser mit 87.4 ° etwas größer. Damit liegt beinahe eine Orthogonalität zwischen dem Triphenylamin-Donor und dem Acridin-Akzeptor vor. Die längstwelligen Absorptionsmaxima lassen sich sehr gut reproduzieren (Tabelle 41).

Tabelle 41: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **20** in Toluol (BMK, 6-31G**).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	**Oszillatorstärke** ***f***	**Dominierende Beiträge**
20a	381	368	0.0264	HOMO → LUMO (94 %)
	360	348	0.2094	HOMO-1 → LUMO (96 %)
	343			
	304	304	0.0010	HOMO-8 → LUMO (87 %)
		300	0.0802	HOMO-2 → LUMO (68 %)
				HOMO-1 → LUMO (24%)
20b	405	394	0.0069	HOMO → LUMO (95 %)
	380			
	360	349	0.2392	HOMO-1 → LUMO (97 %)
	344			
	303	304	0.0011	HOMO-8 → LUMO (92 %)
		300	0.1064	HOMO → LUMO+2 (42 %)
				HOMO-4 → LUMO (21 %)

Diese Banden werden bei beiden Verbindungen vor allem durch die HOMO-LUMO-Übergänge beschrieben. Darauf folgt als weitere Absorptionsbande der HOMO-1-LUMO-Übergang. Wie in dem Kohn-Sham-Diagramm zu erkennen ist, lokalisiert sich die Koeffizientendichte im HOMO vollständig auf dem Triphenylamin-Donor (Abbildung 125). Im Gegensatz dazu liegt die Koeffizientendichte des LUMO auf dem Acridin. Diese vollständige Ladungstrennung ist

auf die stark verdrillte Konformation zurückzuführen. Damit liegt für beide Verbindungen **20** ein ausgeprägter CT-Charakter vor. Dies konnte ebenfalls durch die photophysikalischen Messungen gezeigt werden. Das HOMO wird durch Einführung des Methoxysubstituenten am Triphenylamin energetisch von -5.81 auf -5.52 eV angehoben. Die Lage des LUMOs ist nahezu unverändert.

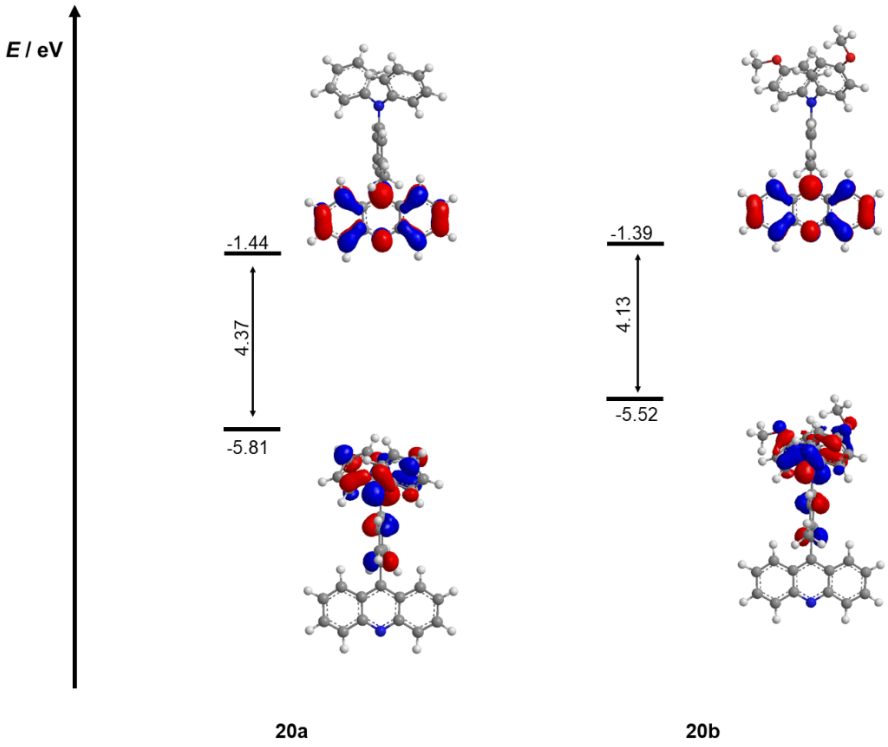


Abbildung 125: Ausgewählte Kohn-Sham-Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **20** (Gaussian 09 BMK/6-31G**, PCM-Lösungsmittel Toluol, Isoflächenwert = 0.04 a.u.) und berechnete HOMO- und LUMO-Energien einschließlich Energiedifferenzen.

3.9.6 Fazit

Zwei neuartige Triphenylamin-Acridin-Chromophore lassen sich leicht über die BLEBS-Sequenz in moderaten bis guten Ausbeuten darstellen. Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen wurden im Festkörper, in einem 1 wt% PMMA-Film und in Lösung untersucht. Beide Chromophore weisen im Festkörper eine grüne Emission mit geringen Quantenausbeuten auf. Es können teils schmale Emissionsbanden beobachtet werden, sodass durch die Verbindung **20b** ein klarer Farbeindruck erzielt werden kann. Durch eine Einbettung der Chromophore in eine PMMA-Matrix verschieben sich die Emissionen leicht hypsochrom, sodass ein himmelblauer oder grüner Farbeindruck vorliegt. Außerdem wirkt sich die Rigidisierung in der Matrix positiv auf die Quantenausbeuten aus, die sich auf 0.36 erhöhen. Während die Absorption unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist, zeigen die Verbindungen eine positive Emissionssolvatochromie. Es können *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 10300 cm^{-1} erzielt werden. Zugleich liegt eine Verbreiterung der Emissionsbanden vor. Dies weist auf einen CT-Charakter des angeregten Zustandes hin. Die Quantenausbeuten nehmen mit steigender Lösungsmittelpolarität zu. Außerdem können hohe strahlende Ratenkonstanten berichtet werden. Mittels Tieftemperaturmessungen konnten für beide Verbindungen in Toluol geringe ΔE_{ST}-Werte von 0.28 bzw. 0.10 eV ermittelt werden. Auch in einem 1wt% PMMA-Film sind diese mit 0.25 bzw. 0.02 eV gering. Dieser geringe energetische Abstand sollte ein effizientes reverses Intersystem Crossing ermöglichen. Unter Ausschluss von Sauerstoff konnte eine gesteigerte Emissionsintensität, sowie eine Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer beobachtet werden. Dies könnten erste Hinweise auf eine Triplett-Beteiligung an der Emission sein. In einem 1wt% PMMA-Film konnte für beide Verbindungen eine verzögerte Emission nachgewiesen werden.

3.10 Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore I

3.10.1 Literaturübersicht

Die Gruppe um *Fu* entwickelte 2011 fünf lateral Diphenylamino-substituierte *para*-Terphenyl-Chromophore mit moderaten bis exzellenten Quantenausbeuten im Festkörper (Abbildung 126). Die Synthese gelang durch eine *Suzuki*-Kupplung in moderaten bis guten Ausbeuten ausgehend von dem Triphenylamin-Donor und verschieden substituierten Boronsäuren. Durch Variation der Substituenten R konnte der Farbeindruck beeinflusst werden. Die Trifluormethyl-substituierte Verbindung weist eine himmelblaue Emission mit einer Quantenausbeute von 99 % auf. Kristallstrukturanalysen zeigen eine verdrillte kettenartige Struktur. Das Design der Chromophore unterdrückt die intermolekulare Interaktion, die oftmals für das Quenching der Emission im Festkörper verantwortlich ist.[161]

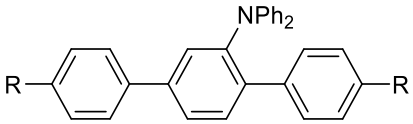


Abbildung 126: Intensiv lumineszierender Diphenylamino-Terphenyl-Chromophor aus der Gruppe um *Fu*.[161]

Die Vergrößerung des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor ist ein zentrales Designkonzept für TADF-Chromophore. So entwickelte die Gruppe um *Adachi* acht neue rot emittierende TADF-Chromophore bestehend aus einem Anthrachinon-Akzeptor, verschiedenen Donoren, wie Diphenylaminen, Carbazolen oder Dihydroacridinen, und einer zusätzlichen Phenylen-Brücke. Es konnte gezeigt werden, dass die Vergrößerung des Abstandes in einem geringeren ΔE_{ST}-Wert resultierte. Zudem wiesen die Phenylen-verbrückten Verbindungen eine höhere strahlende Ratenkonstante und Fluoreszenzquantenausbeute auf, als vergleichbare Chromophore ohne zusätzliche Phenylen-Brücke. Für den in Abbildung 127 dargestellten Chromophor mit einem ΔE_{ST}-Wert von 0.22 eV konnte in einem 1wt% CBP Film eine Quantenausbeute von 76 % erreicht werden. Die verzögerte Emission besitzt zudem eine Lebensdauer von 185 µs.[162]

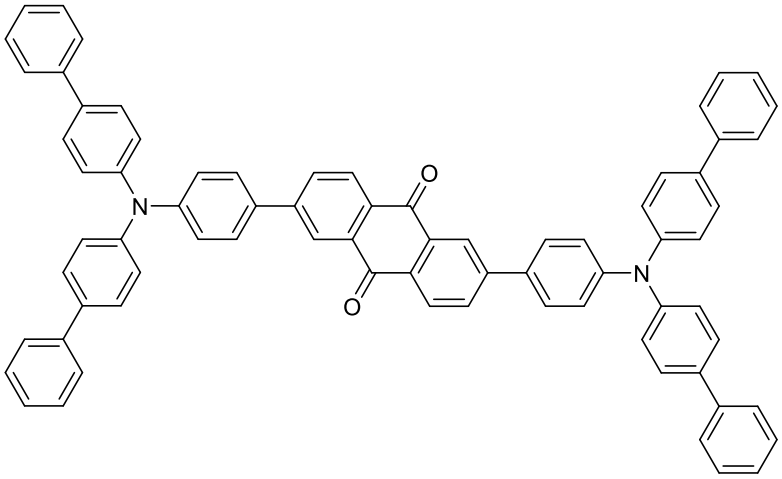


Abbildung 127: Rot emittierender TADF-Chromophor nach *Adachi*.[162]

Nicht nur TADF-Eigenschaften können durch Terphenyl-Chromophore adressiert werden. Die Gruppe um *Xu* entwickelte 2020 einen tiefblau fluoreszierenden Chromophor. Dieser ist aus einem Triphenylamin-Donor und einem Benzonitril-Akzeptor, sowie einer 9,9-Dioctylfluoren-Brücke aufgebaut (Abbildung 128). Dieser weist einen hybridisierten lokal und charge-transfer (HLCT) angeregten Zustand auf und ermöglicht so eine theoretische IQE von 100 %. HLCT-Emitter besitzen damit ein großes Potential im Hinblick auf die Optimierung von OLEDs. In einem gedopten Device konnte eine tiefblaue Elektrolumineszenz nahe des Standardblaupunktes mit einem EQE-Wert von 8 % erreicht werden.[163]

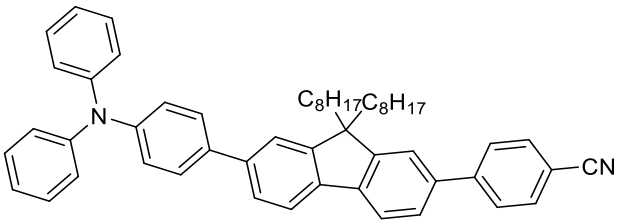
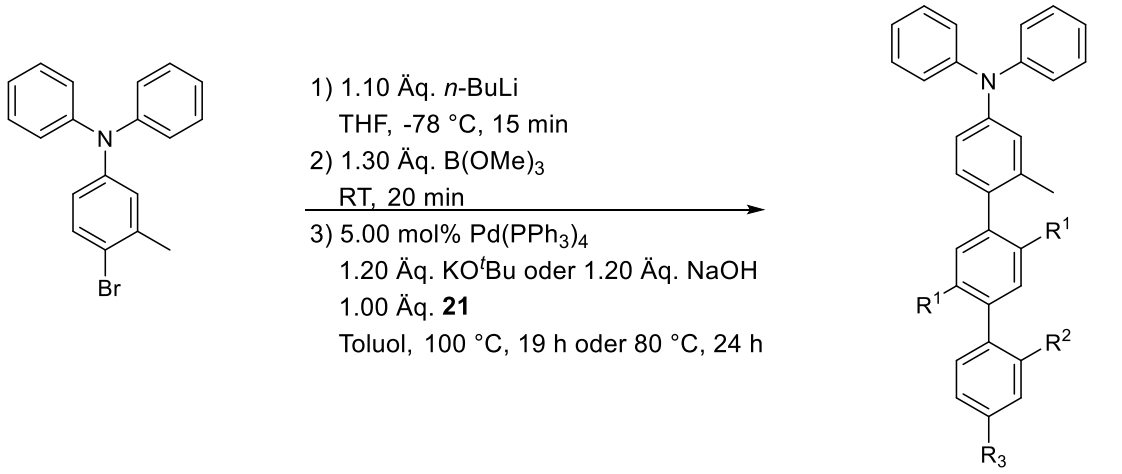


Abbildung 128: HLCT-Emitter mit tiefblauer Emission entwickelt von *Xu*.[163]

3.10.2 Synthese

Ein weiteres Konzept des Designs von TADF-Emittern ist die Vergrößerung des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor beispielsweise durch einen π-Linker. Dadurch soll der HOMO-LUMO-Überlapp minimiert werden, sodass daraus ein geringer ΔE_{ST}-Wert resultiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Beachtung dieses Konzeptes die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **22** dargestellt. Diese zeichnen sich durch einen *p*-Phenylen- oder *p*-Xylylen-Linker aus. Letzterer erhöht zudem die Verdrillung des Chromophors. Die Chromophore konnten erfolgreich über die BLEBS-Sequenz dargestellt werden (Schema 26). Dabei wurden die Reaktionsbedingungen dem sterischen Anspruch der Kupplungspartner angepasst.



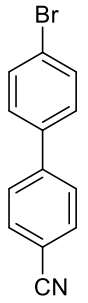
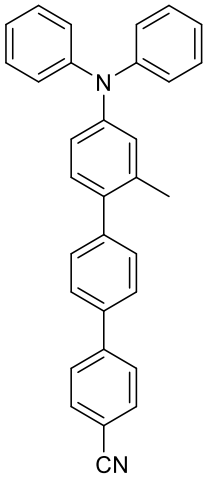
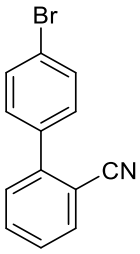
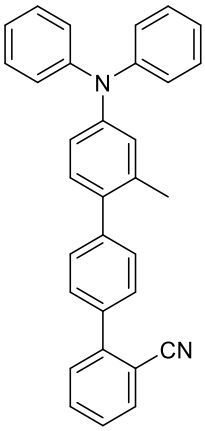
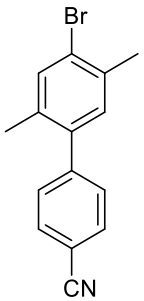
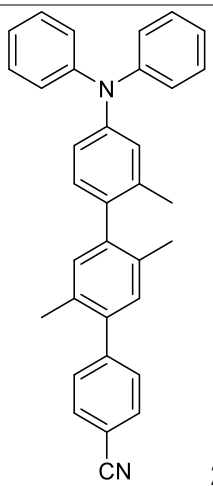
3

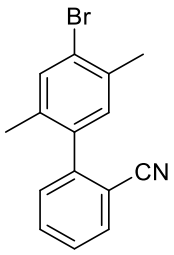
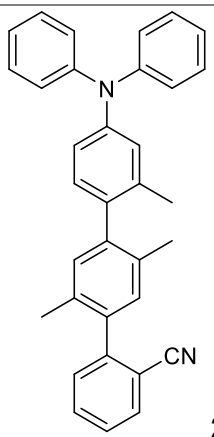
22
4 Bespiele (23 - 60 %)

Schema 26: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **22**.

Durch die Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat wurden die *p*-Phenylen verbrückten Verbindungen **22a** und **22b** in Ausbeuten von 60 bzw. 23 % erhalten. Aufgrund der erschwerten Reinigung der Verbindung **22b** ist deren Ausbeute deutlich geringer (Tabelle 42). Dagegen gelang die Synthese der *p*-Xylylen verbrückten Verbindungen **22c** und **22d** durch die Verwendung von Natriumhydroxid als Base und Toluol als Cosolvens in der *Suzuki*-Kupplung in moderaten Ausbeuten von 47 und 38 %.

Tabelle 42: Übersicht über die dargestellten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **22**.

Eintrag	Biaryl	Diphenylamino-Terphenyl-Chromophor	Ausbeute
1	 **21a**	 **22a**	60 %
2	 **21b**	 **22b**	23 %
3	 **21c**	 **22c**	47 %

4	 **21d**	 **22d**	38 %

3.10.3 Strukturaufklärung

Die Struktur der Verbindung **22a** konnte zudem durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden.[164] Die farblose, blockförmige Verbindung kristallisiert konformationsmäßig verdreht in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Struktur zeigt, dass das Molekül eine verdrehte Konformation annimmt, bei der der Benzonitrilteil um einen Winkel von 30.15 ° gegen den Phenylenring gedreht ist, der wiederum um 51.47 ° gegen den Tolylteil gedreht ist. Die Ebenen des Benzonitrils und des Tolylrings nehmen einen Winkel von 81.27 ° ein. Darüber hinaus sind in der Kristallpackung Molekülpaare mit Inversionssymmetrie in einer antiparallelen Donor-Akzeptor-Ausrichtung angeordnet (Abbildung 129). Die entsprechenden Dipolvektoren, die sich zwischen dem Stickstoff des Diphenylamins und der Cyanogruppe innerhalb eines Moleküls erstrecken, nehmen jedoch nicht die elektrostatisch günstigste ekliptische Ausrichtung an, sondern sind um etwa 4 Å zueinander verschoben, was Platz für die raumfüllenden Diphenylamin-Termini bietet. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen beträgt 3.411 Å, etwas mehr als das Doppelte des Van-der-Waals-Radius des Kohlenstoffs, was die Möglichkeit signifikanter π-π-Wechselwirkungen ausschließt. Der intermolekulare Verschiebungswinkel α der Molekülebenen beträgt etwa 41 °.

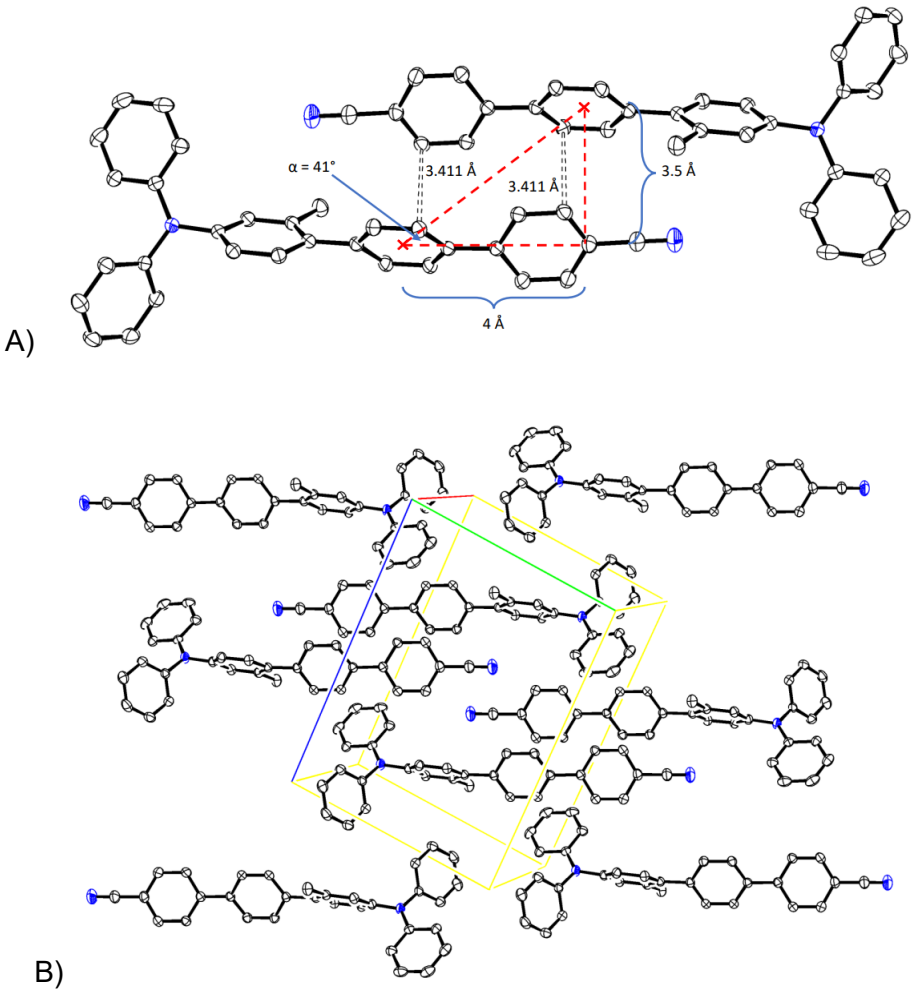


Abbildung 129: A) Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **22a** mit interplanaren Abständen. B) Darstellung der Kristallpackung mit dem Umriss der Einheitszelle von Verbindung **22a** in Richtung 100 gesehen.

Die Struktur der Verbindung **22c** konnte ebenfalls durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Bei Verbindung **22c** kann hingegen eine Wasserstoffbrücke zwischen dem *N*-Atom des Nitrils und eines *ortho* zur Cyanogruppe stehenden Protons eines zweiten Moleküls beobachtet werden. Die Wasserstoffbrücke hat eine Länge von 2.49 $\dot{A}$ und der Winkel, der aus dem Kohlenstoffatom der Cyanofunktionalität sowie deren Stickstoffatom und dem Wasserstoffatom ausgebildet wird, beträgt 129.95 °. Die Struktur ist zudem stärker verdrillt als Verbindung **22a**. Der Ring mit der Cyanofunktionalität ist 50.64 ° gegenüber dem Xylylring verdrillt. Dieser wiederum ist 78.97 ° gegen den Tolylring des Triphenylamins verdrillt (Abbildung 130). Der Winkel ist damit nicht weit von der Orthogonalität entfernt. Dies lässt mögliche TADF-Eigenschaften wahrscheinlicher werden.

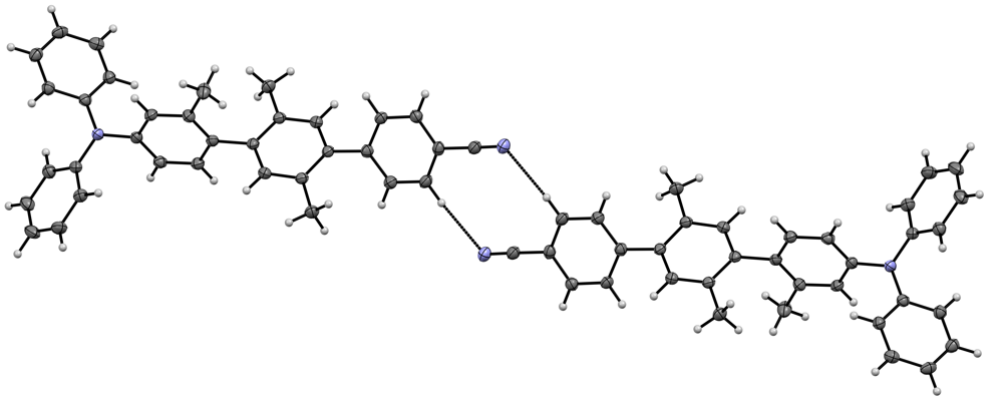
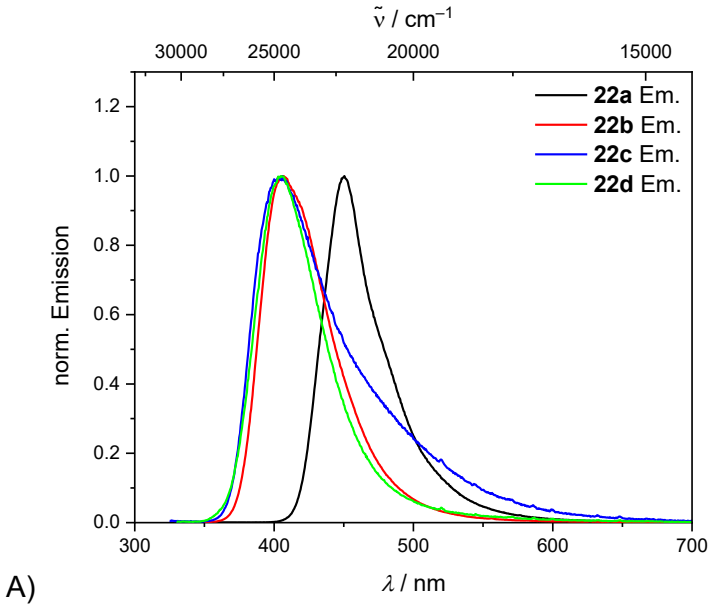


Abbildung 130: Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **22c** mit intermolekularen Wechselwirkungen.

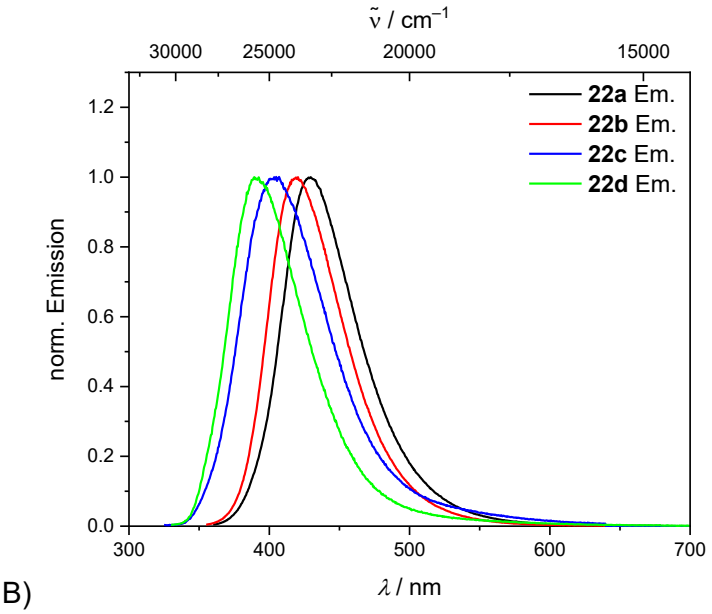
3.10.4 Photophysikalische Eigenschaften

3.10.4.1 Festkörperemission

Die Verbindungen **22** sind bei Bestrahlung mit UV-Licht augenscheinlich emissiv. Daher wurden die Emissionsspektren dieser Verbindungen im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film aufgenommen. Die Emissionsmaxima der Chromophore **22b**, **22c** und **22d** im Festkörper liegen eng beieinander zwischen 405 und 407 nm. Dahingegen fluoresziert Verbindung **22a** mit einem stark bathochrom verschobenen Maximum bei 450 nm (Abbildung 131A). Darüber hinaus zeigen die Emissionsspektren der Verbindungen **22a** und **22c** eine Schulter bei längerer Wellenlänge, welche bei Verbindung **22c** stärker ausgeprägt ist. Die absoluten Quantenausbeuten der Verbindungen **22c-d** sind moderat und betragen 0.26 bzw. 0.27. Für Verbindung **22a** kann allerdings eine sehr gute Quantenausbeute von 0.98 erzielt werden (Tabelle 43). Die Emissionen lassen sich zudem durch die FWHM-Werte charakterisieren. Die schmalste Bande wird mit 2271 cm^{-1} der Verbindung **22a** zugeordnet. Das Auftreten der ausgeprägten Schulter bei Verbindung **22c** spiegelt sich ebenso in dem FHWM-Wert von 4073 cm^{-1} wider. Im Allgemeinen sind die Emissionsbandenbreiten für die sterisch weniger gehinderten Verbindungen **22a-b** kleiner. Alle Verbindungen fluoreszieren tiefblau, was qualitativ durch die CIE-Koordinaten beschrieben wird (Abbildung 132A). Besonders nah am Standardblaupunkt der EBU liegt die Emission der Verbindung **22a**. Der kleine FWHM-Wert und die hervorragende Quantenausbeute qualifizieren diese Verbindung für weitere Untersuchungen in einem OLED Device.



A)

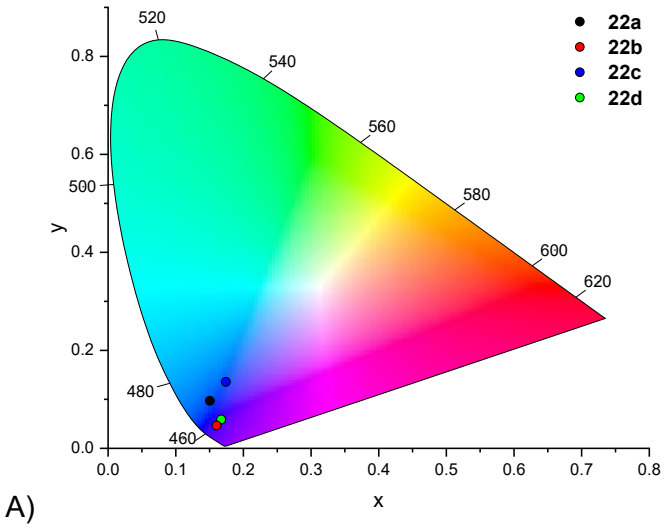


B)

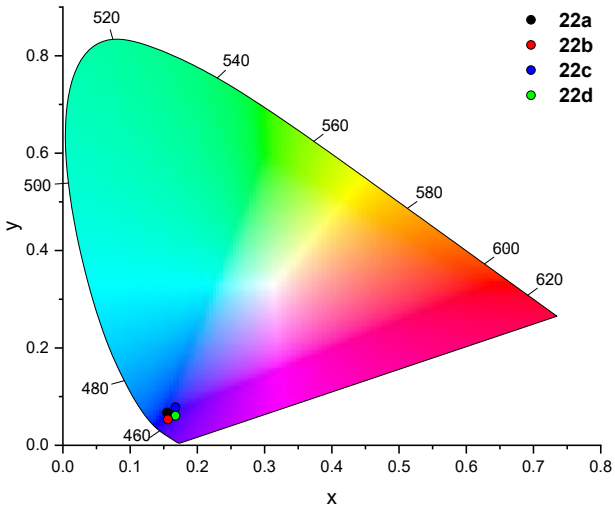
Abbildung 131: Emissionsspektren der Verbindungen **22**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film (T = 293 K).

Als potenzielle OLED-Emitter wurden alle Verbindungen in eine PMMA-Matrix mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 120000 Da eingebettet. Alle Filme leuchten in blauen Farben. Die Emission wird erheblich von der Matrix beeinflusst. Die Verbindungen **22b** und **22d** emittieren bei höherer Energie im Vergleich zu ihren *para*-cyanosubstituierten Analoga und die Linienformen der Emissionsspektren sind recht ähnlich (Abbildung 131B). Die Emission der Verbindung **22c** erscheint bei der gleichen Energie (405 nm) wie im festen Zustand (406 nm) mit einem ähnlichen FWHM-Wert von 4249 cm^{-1}. Die Einbettung in eine starre PMMA-Matrix unterdrückt nicht-strahlende Prozesse.[117] Für die Verbindung **22c** führt dies zu einer höheren Quantenausbeute von 0.38 im Vergleich zur Emission im festen Zustand

(0.26). Andererseits ist die Emission von Verbindung **22d** in PMMA im Vergleich zum Festkörper (405 nm) deutlich auf 390 nm blauverschoben und der FWHM-Wert steigt in der Matrix von 3262 auf 3945 cm^{-1}. Ähnliche Beobachtungen mit zunehmendem FWHM-Wert finden sich für die Verbindungen **22a-b**. Vor allem ihre Quantenausbeuten sind bemerkenswert hoch und liegen mit Werten von 0.96 bzw. 0.94 nahe Eins. Das CIE-Diagramm verdeutlicht die klaren blauen Emissionsfarben für alle Verbindungen, besonders die Emission der Verbindung **22b** ist nah am gesättigten blau (Abbildung 132B). Nichtsdestotrotz liegt Verbindung **22a** bemerkenswert nahe an dem von der EBU festgelegten blauen Standardpunkt. Aufgrund dieser Ergebnisse wären für eine polarere Matrix, z. B. PVC (Polyvinylchlorid), höhere y-Werte der Verbindungen zu erwarten, während für eine unpolare Matrix wie PS (Polystyrol) wahrscheinlich höhere x-Werte durch die Matrix hervorgerufen werden.



A)



B)

Abbildung 132: CIE-Diagramm der Emission der Verbindung **22**. A) In Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film.

Tabelle 43: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **22** im Festkörper und in einem 1 wt% PMMA-Film.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ / nm	λ_{em} / nm (Φ_{PL})	FWHM / cm^{-1} (eV)	CIE 1931
Im Festkörper				
22a	402	450 (0.98)	2271 (0.28)	0.150, 0.088
22b	363	407 (0.77)	3317 (0.41)	0.160, 0.041
22c	357	406 (0.26)	4073 (0.50)	0.169, 0.119
22d	345	405 (0.27)	3262 (0.44)	0.164, 0.012
Im PMMA-Film				
22a	362	430 (0.96)	3270 (0.41)	0.155, 0.060
22b	360	420 (0.94)	3394 (0.42)	0.157, 0.048
22c	328	405 (0.38)	4249 (0.53)	0.165, 0.068
22d	320	390 (0.20)	3945 (0.49)	0.165, 0.052

Für die Verbindungen **22** wurden zudem die Lebensdauern im Festkörper und eingebettet in den PMMA-Film untersucht. Diese geben einen weiteren Einblick in die elektronischen Eigenschaften. Im Festkörper liegen für alle Verbindungen monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 133A).

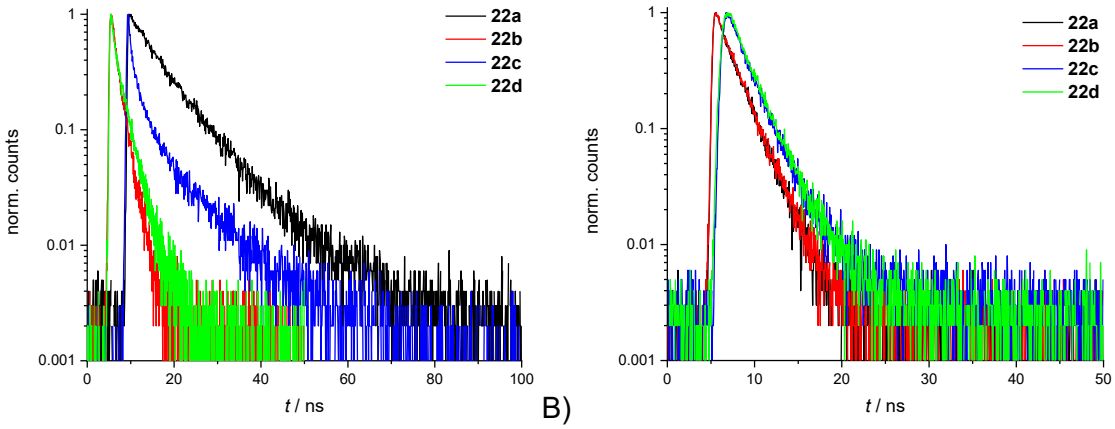


Abbildung 133: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **22**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film.

Die Festkörperemission tritt mit langen Lebensdauern auf, insbesondere bei den *para*-substituierten Verbindungen **22a** (8.16 ns) und **22c** (9.44 ns). Diese Lebensdauern liegen dennoch im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore. Die *ortho*-substituierten Verbindungen weisen hingegen deutlich kürzere Lebensdauern von 1.69 (**22b**) und 2.29 ns (**22d**) auf. Zudem wurden die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten ermittelt. Für die Verbindung **22a** ist die Geschwindigkeitskonstante k_r mit $1.20 \cdot 10^8$ s^{-1} viel größer als k_{nr} ($2.45 \cdot 10^6$ s^{-1}), was die hohe Quantenausbeute plausibel erklärt, da der angeregte Zustand bevorzugt durch strahlende Desaktivierungspfade depopuliert wird (Tabelle 44). Die niedrigen Quantenausbeuten von **22c** und **22d** im Festkörper korrelieren mit hohen Werten der Ratenkonstante k_{nr}. Für die Verbindung **22c** ist die nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} ($7.84 \cdot 10^7$ s^{-1}) etwa dreimal so hoch wie k_r ($2.75 \cdot 10^7$ s^{-1}).

Durch die Einbettung in die PMMA-Matrix werden die Fluoreszenzlebensdauern für jede Verbindung auf etwa 2 ns angeglichen (Abbildung 133B). Es liegen weiterhin monoexponentielle Abklingkurven vor. Bei Verbindung **22b** ändert sich die Ratenkonstante k_r nicht, aber k_{nr} nimmt ab, was zu einer höheren Quantenausbeute führt. Die Differenz zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_r und k_{nr} nimmt ab, und zusätzlich werden die Ratenkonstanten im Fall von Verbindung **22c** größer (Tabelle 44). Bei Verbindung **22d** sehen die Ergebnisse anders aus. Die strahlende Ratenkonstante k_r nimmt leicht auf $8.33 \cdot 10^7$ s^{-1} ab, während k_{nr} auf $3.33 \cdot 10^8$ s^{-1} ansteigt, was zu einer geringeren Quantenausbeute als im festen Zustand führt.

Tabelle 44: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **22** im Festkörper und im PMMA-Film.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / **ns**	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
Im Festkörper				
22a	0.98	8.16	$1.20 \cdot 10^8$	$2.45 \cdot 10^6$
22b	0.77	1.69	$4.56 \cdot 10^8$	$1.36 \cdot 10^8$
22c	0.26	9.44	$2.75 \cdot 10^7$	$7.84 \cdot 10^7$
22d	0.27	2.29	$1.18 \cdot 10^8$	$3.19 \cdot 10^8$
Im PMMA-Film				
22a	0.96	2.22	$4.32 \cdot 10^8$	$1.80 \cdot 10^7$
22b	0.94	2.05	$4.59 \cdot 10^8$	$2.93 \cdot 10^7$
22c	0.38	2.34	$1.62 \cdot 10^8$	$2.65 \cdot 10^8$
22d	0.20	2.40	$8.33 \cdot 10^7$	$3.33 \cdot 10^8$

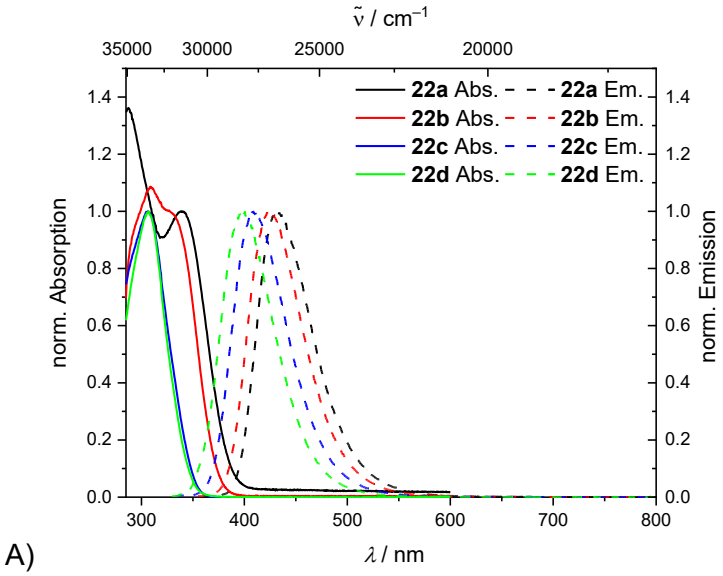
[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.10.4.2 Emission in Lösung

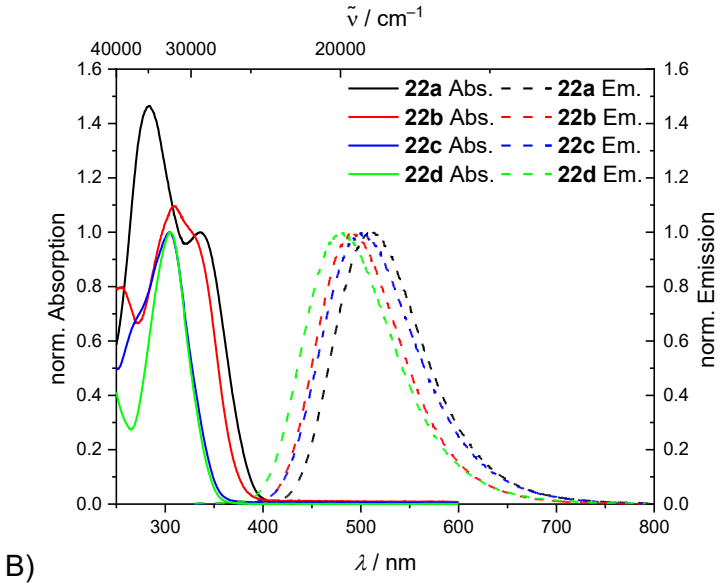
Alle Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore emittieren auch in Lösung. Die Absorptionsspektren in Toluol weisen für die beiden verbrückten Reihen **22a-b** und **22c-d** unterschiedliche Eigenschaften auf. Während für die Verbindungen **22c** und **22d** ein einziges Absorptionsmaximum bei 307 nm mit Absorptionskoeffizienten ε von 32980 und 35750 M^{-1} cm^{-1} auftritt, zeigen die Spektren der Verbindungen **22a** und **22b** zwei bathochrom verschobene Absorptionsmaxima. Das Spektrum von Verbindung **22a** zeigt zwei deutlich getrennte Maxima (287 und 339 nm). Im Spektrum von Verbindung **22b** ist neben dem Maximum bei 307 nm eine Schulter bei 328 nm zu erkennen (Abbildung 134A).

Die Emissionsspektren zeigen eine Abhängigkeit der Maxima vom Substitutionsmuster. Charakteristisch ist, dass alle Verbindungen große *Stokes*-Verschiebungen im Bereich von 6300 bis 8120 cm^{-1} aufweisen (Tabelle 45). Die Emissionsbanden der *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen **22b** und **22d** sind im Vergleich zu den Emissionsbanden der *para*-cyanosubstituierten Verbindungen **22a** und **22c** hypsochrom verschoben. Auch die absoluten Photolumineszenz-Quantenausbeuten zeigen deutliche Unterschiede. Die sterisch weniger gehinderten Verbindungen **22a** und **22b** weisen eine hohe Quantenausbeute von 0.99 auf, was nahezu Eins entspricht. Mit zunehmender Verdrillung der Konformation nehmen die Quantenausbeuten der Verbindungen **22c-d** ab, wobei die geringste Quantenausbeute (0.44) von Verbindung **22d** auf die doppelt verdrehte Konformation zurückzuführen ist. Die Emissionsbandenbreiten lassen sich durch die FWHM-Werte verdeutlichen. Für die *para*-Phenylen verbrückten Verbindungen **22a** und **22b** liegen etwas schmalere Emissionsbanden mit 3159 und 3293 cm^{-1} vor. Des Weiteren weisen die *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen breitere Banden als ihre *para*-substituierten Analoga auf. Alle Verbindungen erfüllen in Toluol die Bedingung einer CIE y-Koordinate kleiner 0.1.[118] Dies senkt in einem möglichen Device den Stromverbrauch.[97] Die CIE-Koordinaten sind zudem nah am Standardblaupunkt der EBU.[96]

Ähnlich wie in Toluol zeigen die Verbindungen **22c-d** in Dichlormethan eine einzige Absorptionsbande bei 304 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten ε von 36320 und 35310 M^{-1} cm^{-1} und die sterisch weniger gehinderten Verbindungen **22a-b** besitzen ein zusätzliches Maximum bei höherer Energie (Tabelle 45). Die beiden Absorptionsmaxima sind bei der Verbindung **22a** klar voneinander getrennt, während bei der Verbindung **22b** eine Schulter zu erkennen ist. Die Maxima bei höherer Energie unterscheiden sich auch in ihrer Intensität. Die *para*-Cyanosubstitution im Akzeptorteil führt zu einem deutlichen Anstieg der Intensität, und die Absorptionskoeffizienten ε reichen von 25580 bis 37360 M^{-1} cm^{-1} für die Bande höherer Energie von Verbindung **22a**.



A)



B)

Abbildung 134: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **22**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**22**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Emissionsmaxima in Dichlormethan erscheinen in einem kürzeren Bereich als in Toluol. Die Emissionsbanden der *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen sind im Vergleich zu den Emissionsbanden der *para*-cyanosubstituierten Farbstoffe hypsochrom verschoben. Die Quantenausbeute steigt bei Verbindung **22d** im Vergleich zu den Lösungen in Toluol, während die Verbindungen **22a-b** fast konstant bleiben. Außerdem lassen sich enorme *Stokes*-Verschiebungen zwischen 10200 und 12930 cm^{-1} feststellen (Tabelle 45). Die stark bathochrom verschobene Emission in Dichlormethan zu himmelblauer oder grünlicher Emission deutet auf eine positive Emissionssolvatochromie hin (Abbildung 134B). Der angeregte Zustand wird in polareren Lösungsmitteln wie Dichlormethan im Vergleich zu Toluol

besser stabilisiert, was eine rotverschobene Emission in Dichlormethan verursacht. Die FWHM-Werte steigen bis zu 4485 cm^{-1} an. Diese breiteren Emissionsbanden und die starke bathochrome Verschiebung unterstreichen den Ladungstransfercharakter des angeregten Zustands. Das CIE-Diagramm zeigt den Bereich der Emissionsfarben von blau bis grün für alle Verbindungen (Abbildung 135B). Im Allgemeinen ist die Emission von *para*-cyanosubstituierten Chromophoren ins Grüne verschoben, während die Emission von *ortho*-cyanosubstituierten Chromophoren blau oder himmelblau bleibt.

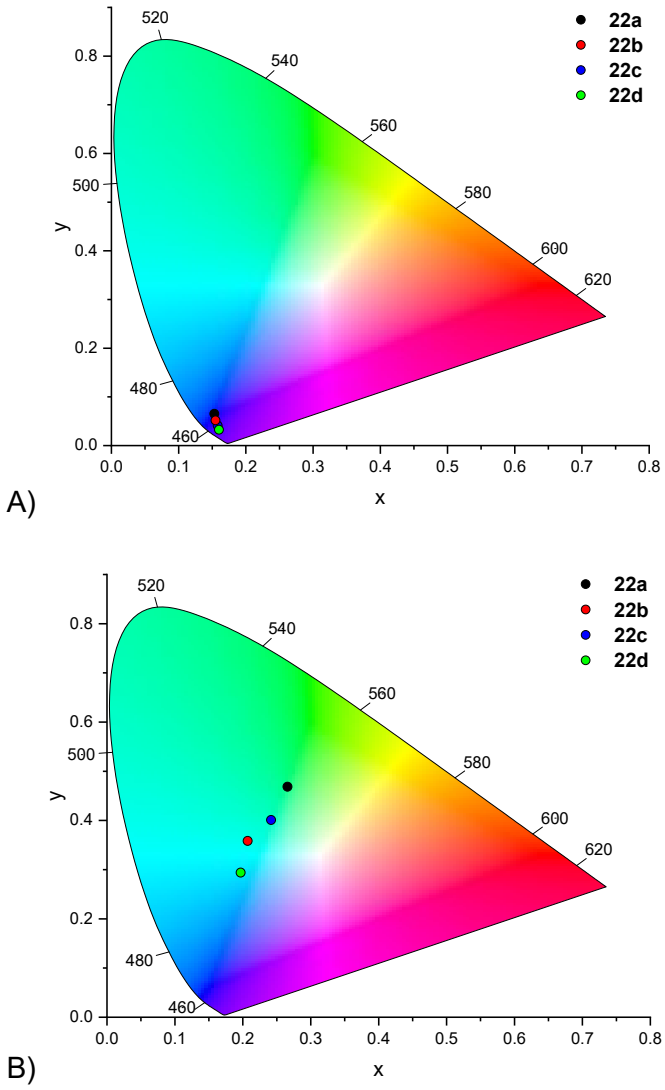


Abbildung 135: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **22**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 45: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **22** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})	λ_{em} / nm (Φ_{PL})	**Stokes-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
22a	339 (24830) 287 (33750)	431 (0.99)	6300	3159 (0.39)	0.153, 0.059
22b	328 (27700) 309 (30250)	424 (0.99)	6900	3293 (0.41)	0.155, 0.047
22c	307 (35750)	409 (0.83)	8120	3535 (0.44)	0.158, 0.037
22d	307 (32980)	398 (0.44)	7450	3696 (0.46)	0.159, 0.029
In Dichlormethan					
22a	336 (25580) 284 (37360)	512 (0.99)	10230	3900 (0.48)	0.250, 0.455
22b	328 (27480) 309 (30150)	493 (0.99)	10200	4007 (0.50)	0.195, 0.337
22c	304 (36320)	501 (0.84)	12930	4327 (0.54)	0.226, 0.381
22d	305 (35310)	476 (0.71)	11780	4485 (0.55)	0.186, 0.271

Die Lebensdauern wurden außerdem auch in Lösung untersucht. Sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan liegen monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 136). Die ermittelten Lebensdauern in Toluol betragen zwischen 1.61 (**22c**) und 1.86 ns (**22a**) und sind für jede Verbindung sehr ähnlich. Sie liegen außerdem im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Die daraus erhaltenen strahlenden k_r und nicht-strahlenden Ratenkonstanten k_{nr} weisen jedoch einige Unterschiede auf. Für die Verbindung **22a** und **22b** ist k_r um zwei Ordnungen größer als k_{nr}. Der angeregte Zustand wird dementsprechend bevorzugt über strahlende Desaktivierungspfade entvölkert. Dieser große Unterschied zwischen den Ratenkonstanten ist auf die geringere Verdrillung dieser Chromophore zurückzuführen. Die aufgrund des Xylyl-Linkers stärker verdrillten Chromophore **22c** und **22d** weisen zwar ähnlich hohe strahlende Ratenkonstanten auf, jedoch ist der Unterschied zwischen k_r und k_{nr} deutlich geringer (Tabelle 46). Für die Verbindung **22c** ist k_r etwa fünfmal höher als k_{nr}, jedoch sind sie kompetitiv in derselben Ordnung. Die geringe Quantenausbeute der Verbindung **22d** ist durch eine höhere k_{nr} zu erklären.

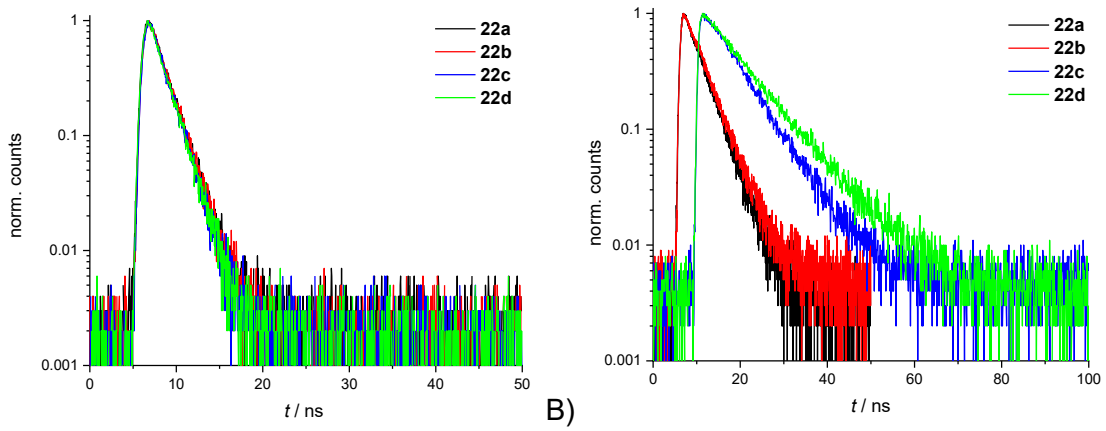


Abbildung 136: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **22**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität nimmt die Lebensdauer jeder einzelnen Verbindung zu. Besonders ausgeprägt ist die Zunahme der Lebensdauern der Verbindungen **22c** und **22d** auf 6.93 bzw. 9.39 ns. Allgemein ist ein Unterschied abhängig vom Substitutionsmuster und dem Grad der Verdrillung zu erkennen. Die *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen weisen in Dichlormethan längere Lebensdauern als die *para*-substituierten Analoga auf. Die strahlende Ratenkonstante k_r ist für die Verbindung **22c** viermal kleiner als in Toluol. Des Weiteren nehmen k_r und k_{nr} für Verbindung **22d** ab, jedoch ist k_r noch doppelt so groß wie k_{nr}. Die Ratenkonstanten der *para*-Phenylen-verbrückten sind in Dichlormethan nur noch halb so groß, ihr Verhältnis bleibt aber konstant.

Tabelle 46: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **22** in Toluol und Dichlormethan.

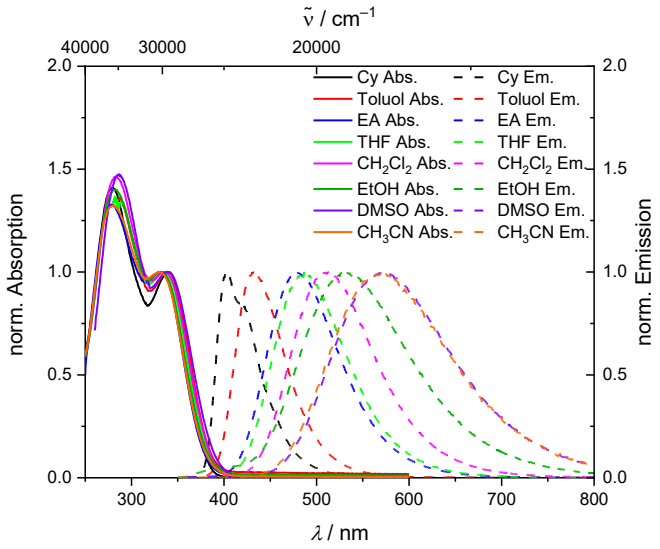
Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
22a	0.99	1.86	$5.32 \cdot 10^8$	$5.38 \cdot 10^6$
22b	0.99	1.66	$5.96 \cdot 10^8$	$6.02 \cdot 10^6$
22c	0.83	1.61	$5.16 \cdot 10^8$	$1.06 \cdot 10^8$
22d	0.44	1.78	$2.47 \cdot 10^8$	$3.15 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
22a	0.99	3.91	$2.53 \cdot 10^8$	$2.56 \cdot 10^6$
22b	0.99	4.22	$2.35 \cdot 10^8$	$2.37 \cdot 10^6$
22c	0.84	6.93	$1.21 \cdot 10^8$	$2.31 \cdot 10^7$
22d	0.71	9.39	$7.56 \cdot 10^7$	$3.09 \cdot 10^7$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.10.4.2.1 Solvatochromie

Die Verbindungen **22** weisen wie zuvor gesehen eine positive Emissionssolvatochromie auf. Daher wurden Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung **22a** in neun Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität mit verschiedenen Orientierungspolarisationen aufgenommen (Δf) (Abbildung 137A). Augenscheinlich wird die Absorption durch die Polarität des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst, was auf das schwache Dipolmoment im Grundzustand hinweist. Die Verbindung zeigt zwei deutlich getrennte Absorptionsmaxima in jedem Lösungsmittel. Das Absorptionsmaximum bei höherer Energie liegt zwischen 277 nm (Diethylether) und 290 nm (THF). Das Absorptionsmaximum bei niedrigerer Energie erscheint im Bereich von 330 bis 340 nm. Die Emission verschiebt sich stark bathochrom für Lösungsmittel höherer Polarität, im Bereich von 404 bis 572 nm ($\Delta\tilde{\nu}$ = 7.270 cm^{-1}). Diese positive Solvatochromie ist mit bloßem Auge leicht erkennbar und deckt das Farbspektrum von Blau (Cyclohexan) bis Gelborange (Dimethylsulfoxid) ab, begleitet von großen *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 12.790 cm^{-1} (Abbildung 137B, Tabelle 47).

A)



B)

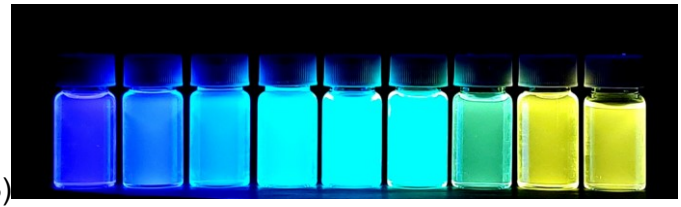


Abbildung 137: A) UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von Verbindung **22a** in verschiedenen Lösungsmitteln, normiert auf die Absorptionsbande mit der längsten Wellenlänge (aufgenommen bei T = 293 K, c(**22a**) = 10^{-5} M für Absorptionsspektren und c(**22a**) = 10^{-6} M für Emissionsspektren, λ_{exc} = $\lambda_{max,abs}$). B) Verbindung **22a** in Lösungsmitteln mit zunehmender Polarität.

Die Emissionsbanden in unpolaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan und Toluol, haben eine FWHM (volle Breite beim halben Maximum) von 2914 bzw. 3159 cm^{-1}. In Cyclohexan wird eine Schulter auf der Seite niedriger Energie beobachtet, was auf eine gewisse Schwingungsstruktur und einen bedeutenden lokalen Beitrag zum angeregten Zustand von **22a** hinweist. Die Emissionsbanden werden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels breiter und erreichen einen FWHM-Wert von 4704 cm^{-1}. Die erhebliche Solvatochromie deutet auf einen CT-Charakter des ersten angeregten Singulett-Zustands hin. Die hohe strahlende Ratenkonstante von $2.53 \cdot 10^8$ s^{-1} in Dichlormethan, die aus der monoexponentiellen Abklingkurve abgeleitet wurde und auf eine einzelne emittierende Spezies hindeutet, ist jedoch untypisch für reine CT-Übergänge, die typischerweise bei etwa 10^6 s^{-1} auftreten, und weist auf einen gewissen LE-Beitrag zum S_1-Zustand hin.

Fluoreszenzlebensdauern zwischen 1 - 4 ns fallen in den typischen Bereich für organische Chromophore. In unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan und Toluol zeigt die Verbindung kurze Lebensdauern von 1.28 bzw. 1.86 ns. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verlängert sich die Lebensdauer auf bis zu 4.43 ns in DMSO, mit Ausnahme der Lebensdauer in Ethanol (2.24 ns), die noch kürzer ist als in Ethylacetat (2.78 ns). Dies lässt sich durch eine nicht-strahlende Desaktivierung des angeregten Zustands durch Wasserstoffbrückenbindungen über Amin- und Nitrilgruppen erklären. Der allgemeine Trend zu höheren Lebensdauern in polareren Lösungsmitteln entspricht der bathochromen Verschiebung der Emission und der kubischen Abhängigkeit der spontanen Emissionswahrscheinlichkeit von der Übergangsfrequenz.

Tabelle 47: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindung **22a** in verschiedenen Lösungsmitteln.

	$\lambda_{abs,\,max}$ / nm (ε / M^{-1} cm^{-1})	λ_{em} / nm (Φ_{PL})	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	FWHM / cm^{-1} (eV)	CIE 1931
Cyclohexan	340 (28620) 280 (40570)	404 (0.97)	1.28	$7.58 \cdot 10^8$	$2.34 \cdot 10^7$	4660	2914 (0.36)	0.159, 0.031
Toluol	339 (24830) 287 (33750)	431 (0.99)	1.86	$5.32 \cdot 10^8$	$5.38 \cdot 10^6$	6300	3159 (0.39)	0.153, 0.059
Et_2O	331 (21650) 277 (27600)	448 (0.91)	2.15	$4.23 \cdot 10^8$	$4.19 \cdot 10^7$	7890	3430 (0.43)	0.150, 0.098
EtOAc	330 (24360) 279 (32450)	478 (0.83)	2.78	$2.99 \cdot 10^8$	$6.12 \cdot 10^7$	9380	3888 (0.48)	0.171, 0.264
THF	335 (29100) 290 (39150)	487 (0.88)	2.93	$3.00 \cdot 10^8$	$4.10 \cdot 10^7$	9320	3820 (0.46)	0.182, 0.312
CH_2Cl_2	336 (25580) 284 (37360)	512 (0.99)	3.91	$2.52 \cdot 10^8$	$2.56 \cdot 10^6$	10230	3900 (0.48)	0.250, 0.455

EtOH	330 (33750) 282 (47530)	532 (0.50)	2.24	$2.23 \cdot 10^8$	$2.23 \cdot 10^8$	12020	4704 (0.59)	0.325, 0.471
DMSO	339 (23290) 286 (34300)	572 (0.49)	4.43	$1.11 \cdot 10^8$	$1.15 \cdot 10^8$	11500	4495 (0.55)	0.434, 0.505
MeCN	330 (32560) 280 (43170)	571 (0.63)	3.96	$1.59 \cdot 10^8$	$9.34 \cdot 10^7$	12790	4577 (0.55)	0.426, 0.504

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

Die Solvatochromie der Emission wird durch eine Änderung des Dipolmoments des Chromophors **22a** bei der Anregung und die Dipolrelaxation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle erklärt, daher wurde sie durch Anwendung des *Lippert-Mataga*-Modells weiter untersucht. Die *Stokes*-Verschiebung korreliert linear mit dem *Lippert-Mataga*-Polaritätsparameter Δf (Abbildung 138), was auf eine große Änderung des Dipolmoments Δμ vom Grundzustand zum angeregten Zustand bei der Anregung hinweist. Aus der Steigung der Anpassung unter Verwendung der *Lippert-Mataga*-Gleichung (siehe Gleichung 9) wurde Δμ ≈ 21 D ermittelt, wobei ein Onsager-Radius von 5.60 Å aus der optimierten Geometrie und den Kristallstrukturdaten entnommen wurde.

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2\,\Delta f}{4\pi\varepsilon_0 hca^3}(\mu_E - \mu_G) + const \qquad (9)$$

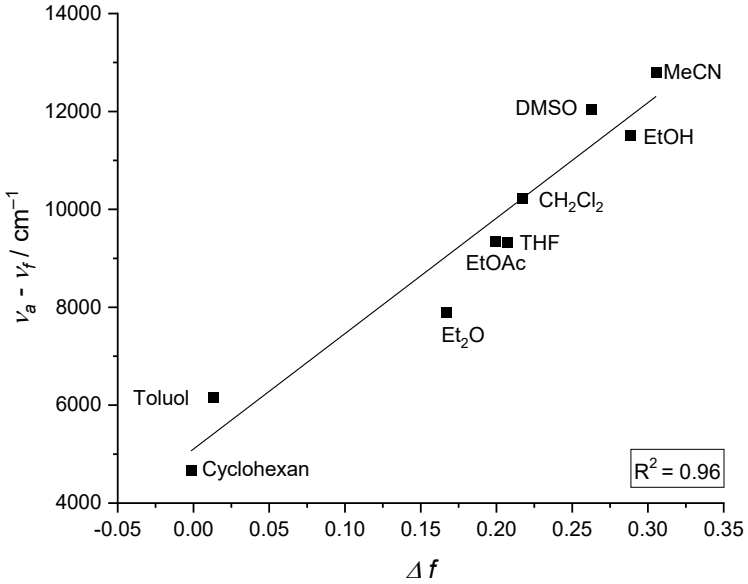


Abbildung 138: *Lippert-Mataga*-Diagramm für die Verbindung **22a** (R^2 = 0.96).

3.10.4.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **22** wurden ebenfalls auf ihre TADF-Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 77 K aufgenommen. Aus den onset-Werten der Spektren konnte dann der ΔE_{ST}-Wert abgeschätzt werden.[25] Die Spektren sind in Abbildung 139 dargestellt.

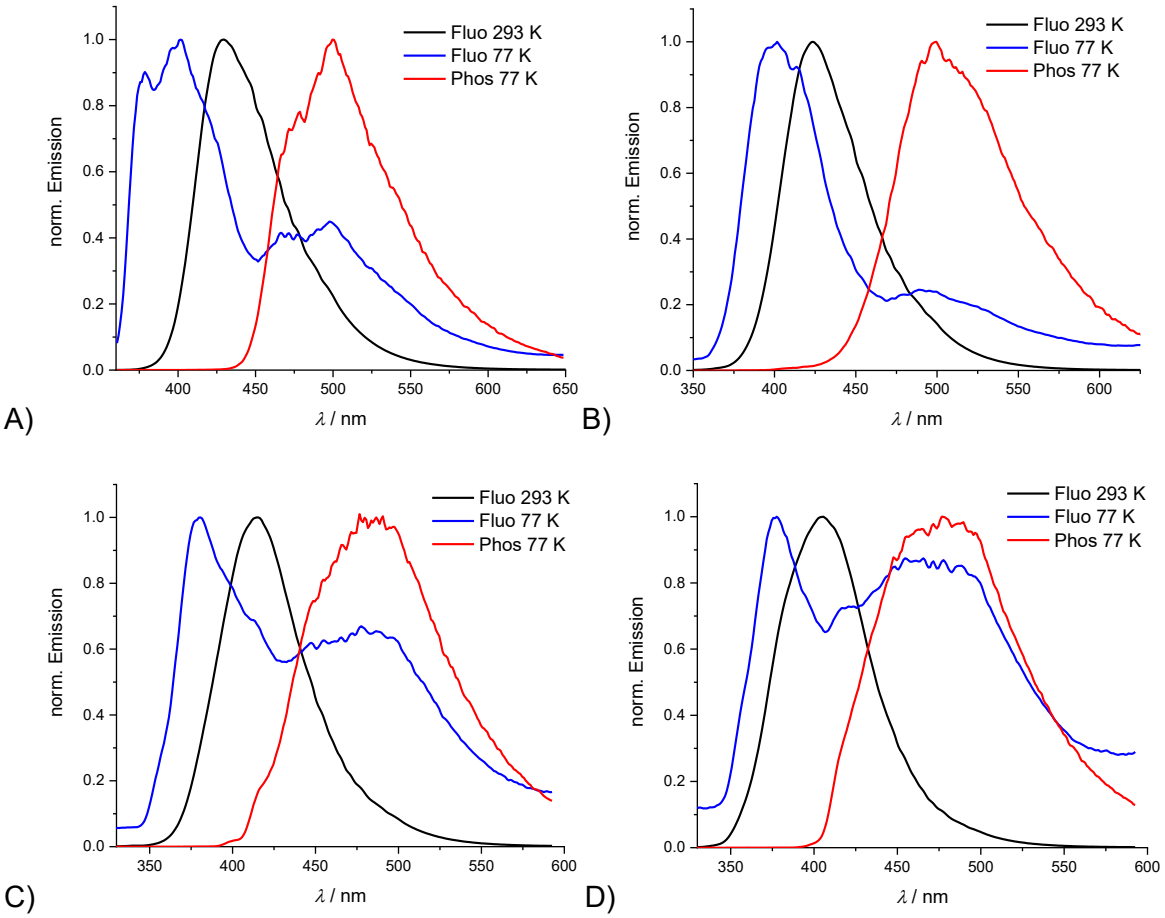


Abbildung 139: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **22** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Bei allen Verbindungen kann eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz bei 77 K beobachtet werden. Dies ist auf den glasartigen Zustand zurückzuführen. Stoßprozesse sowie Translationen und Rotationen werden in diesem minimiert, sodass die Emission von Licht mit einer höheren Energie erfolgt.[25,82] Außerdem sind in den Fluoreszenzspektren bei 77 K weitere Maxima bei niedrigerer Energie zu erkennen. Dabei handelt es sich vermutlich um Phosphoreszenzartefakte, da das Maximum mit dem des Phosphoreszenzspektrums übereinstimmt. Es wird angenommen, dass sich die Phosphoreszenz in gleichem Maße bei niedriger Temperatur hypsochrom verschiebt. Daher werden die ΔE_{ST}-Werte aus beiden Spektren bei 77 K ermittelt. Diese betragen für die Verbindungen 0.52 – 0.61 eV (Tabelle 48). Der energetische Abstand zwischen dem S_1- und dem T_1-Zustand ist damit zu groß, um ein

effizientes reverses Intersystem Crossing erwarten zu können. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine stärkere Verdrillung der Chromophore **22c** und **22d** in einem geringeren ΔE_{ST}-Wert resultiert. Die *para*-Cyano oder *ortho*-Cyano-Substitution zeigt keinen signifikanten Einfluss.

Tabelle 48: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **22** in Toluol.

Verbindung	ΔE_{ST} / eV
22a	0.61
22b	0.61
22c	0.52
22d	0.55

3.10.5 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode in Gaussian 09 durchgeführt.[139] Die Geometrie wurde mittels des Funktionales cam-B3LYP[141] und dem Pople Basissatz 6-311G**[101] optimiert. Die berechnete Grundzustandskonformation von Verbindung **22a** stimmt gut mit der erhaltenen Röntgenkristallstrukturanalyse überein. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums (PCM) mit Toluol und Dichlormethan als Lösungsmittel berechnet.[165] Dazu wurde die Kombination des cam-B3LYP Funktionals[141] und des Pople 6-311G** Basissatzes[101] verwendet. Die Absorptionsmaxima in Toluol und Dichlormethan lassen sich sehr gut reproduzieren (Tabelle 49). Den Ergebnissen zufolge sind die längstwelligen Absorptionsbanden als HOMO-LUMO+X-Übergänge charakterisiert, was auf einen lokal angeregten Singulett-Zustand des Triphenylamin-Donors hinweist. Nur bei den Verbindungen **22a** und **22b** sind HOMO-LUMO-Übergänge sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan beteiligt. Diese Absorptionsbanden weisen den Charakter eines Singulett-Ladungstransfers auf (Abbildung 140) Außerdem sind die HOMO- und LUMO-Energieniveaus in Toluol und Dichlormethan sehr ähnlich. Die Verbindung **22a** weist mit 5.770 eV den geringsten Abstand zwischen den Grenzorbitalen auf.[166] Aus den Anteilen dieser Übergänge wird bereits zu nahezu gleichen Teilen ein LE- und CT-Charakter deutlich. Dies deutet auf einen hybridisierten lokal und charge-transfer (HLCT) angeregten Zustand hin.

Tabelle 49: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **22** in Toluol und Dichlormethan (cam-B3LYP, 6-311++G**).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	**Oszillatorstärke *f***	**Dominierende Beiträge**
In Toluol				
22a	339	306	1.0857	HOMO→LUMO (37 %)
				HOMO→LUMO+3 (42 %)
	287	297	0.0418	HOMO→LUMO+1 (55)
22b	328	301	0.8117	HOMO→LUMO (21 %)
				HOMO→LUMO+1 (24 %)
				HOMO→LUMO+4 (29 %)
	309	297	0.0779	HOMO→LUMO+2 (66 %)
				HOMO→LUMO+6 (12 %)
22c	307	296	0.0358	HOMO→LUMO+2 (66 %)
22d	307	296	0.0344	HOMO→LUMO+2 (68 %)
In Dichlormethan				
22a	336	305	1.1016	HOMO→LUMO (38 %)
				HOMO→LUMO+2 (40 %)
	284	296	0.0399	HOMO→LUMO+2 (65 %)
				HOMO→LUMO+4 (6 %)
22b	328	300	0.8040	HOMO→LUMO (21 %)
				HOMO→LUMO+1 (28 %)
				HOMO→LUMO+3 (13 %)
	309	296	0.0752	HOMO→LUMO+2 (70 %)
				HOMO→LUMO+4 (5 %)
22c	305	298	0.0335	HOMO→LUMO+1 (77 %)
22d	304	296	0.0328	HOMO→LUMO+1 (77 %)

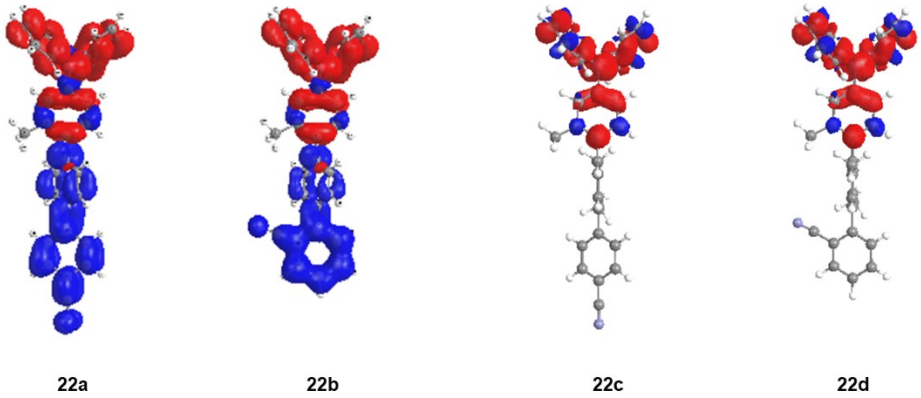


Abbildung 140: Differenzplots für die längstwelligen Absorptionsbanden der Verbindungen **22** (in Toluol). (isovalue=|0.001|) ein Verlust an Koeffizientendichte ist rot und ein Gewinn blau dargestellt.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. *Marian*, wurde die Verbindung **22a** weiter untersucht. Geometrieoptimierungen der angeregten Zustände wurden mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie[103–106,102] (TD-DFT) in Verbindung mit dem bereichsgetrennten hybriden Dichtefunktional ωB97X-D22[167] und dem def2-TZVP[168]-Basissatz durchgeführt. Während eines optimalen Abstimmungsverfahrens[169] wurde der optimale Wert für den Bereichstrennungsparameter mit ω=0.14 a_0^{-1} ermittelt. Der Einfluss der Solvatation wurde mit Hilfe des polarisierbaren Kontinuumsmodells[107–109] (PCM) unter Verwendung der in Gaussian16 implementierten lösungsmittelexklusiven Oberfläche (SES) berücksichtigt.[142] Es ist zu beachten, dass das PCM nur die momentane Reaktion der Lösungsmittelumgebung auf die elektronische Anregung des gelösten Stoffes berücksichtigt und die Reorganisationseffekte des Lösungsmittels nicht einbezieht. Anregungsenergien, Dipolmomente und photophysikalische Eigenschaften wurden anschließend mit dem DFT/MRCI-Ansatz[170] und der R2016-Parametrisierung[171] berechnet, die speziell für organische Systeme mit verschiedenen chromogenen Einheiten entwickelt wurde.

Das berechnete Absorptionsspektrum von **22a** in Toluol umfasst zwei starke und zwei mittelstarke Singulettübergänge im Wellenlängenbereich zwischen 350 und 280 nm. Der erste Peak des experimentellen Absorptionsspektrums (λ_{max}=339 nm) ist dem sehr intensiven S0→S1-Übergang zuzuordnen, der in den Berechnungen bei 350 nm mit einer Oszillatorstärke von f=0.789 und einer enormen Änderung des statischen elektrischen Dipolmoments um mehr als 24 D gefunden wurde, was auf wesentliche Beiträge von LE- und CT-Charakter hinweist. Diese Änderung des Dipolmoments stimmt sehr gut mit dem ermittelten Wert von 21 D aus der *Lippert-Mataga*-Analyse überein.

Der zweite Peak mit einem Maximum bei 4.32 eV (λ_{max} =287 nm) in Toluol setzt sich nach den Berechnungen aus drei elektronischen Übergängen zusammen, d. h., einer mittelstarken (f=0.248) lokalen Anregung (LE) auf dem Donor-Teil bei 4.18 eV (297 nm), einer starken (f=0.667) Anregung bei 4.41 eV (281 nm) und einem benachbarten schwächeren (f=0.177) Übergang bei 4.43 eV (280 nm), beide mit gemischtem CT- und LE-Charakter auf dem Akzeptor-Teil. Interessanterweise liegen vier Triplett-Zustände (3.02 eV, 3.27 eV, 3.39 eV, 3.42 eV) energetisch unterhalb des ersten angeregten Singulett-Zustands (3.54 eV).

Analysen der Übergangsdichten mit dem Programmpaket TheoDORE[172] bestätigen, dass der erste angeregte Singulett-Zustand S_1 eine hybride elektronische Struktur mit etwa 50 % CT- und 45 % LE-Einzelanregungscharakter in der Franck-Condon-Region annimmt (S1@S0, Abbildung 141D). Die restlichen 5 % stammen aus Doppelanregungen oder noch höheren Anregungen. Der Anteil der CT- und Donor-LE an der Wellenfunktion nimmt leicht zugunsten der Akzeptor-LE ab, wenn die Molekülgeometrie im S_1-Zustand relaxiert wird (S1@S1, Abbildung 141D). Die Änderung der Wellenfunktionszusammensetzung wird hauptsächlich durch eine Abflachung des Torsionswinkels zwischen den Donor- und Akzeptoreinheiten und eine Verringerung der sie verbindenden C-C-Bindung verursacht. Die verstärkte Delokalisierung des π-Systems bewirkt eine deutliche Erhöhung der Emissionsoszillatorstärke (f=1.455) um etwa einen Faktor zwei im Vergleich zur Absorption. Die natürlichen Übergangsorbitale (NTOs) zeigen auch, dass die *p*-Phenylenbrücke vollständig in den elektronischen Übergang involviert ist (Abbildung 141A) und nicht als unbeteiligter Linker betrachtet werden kann.

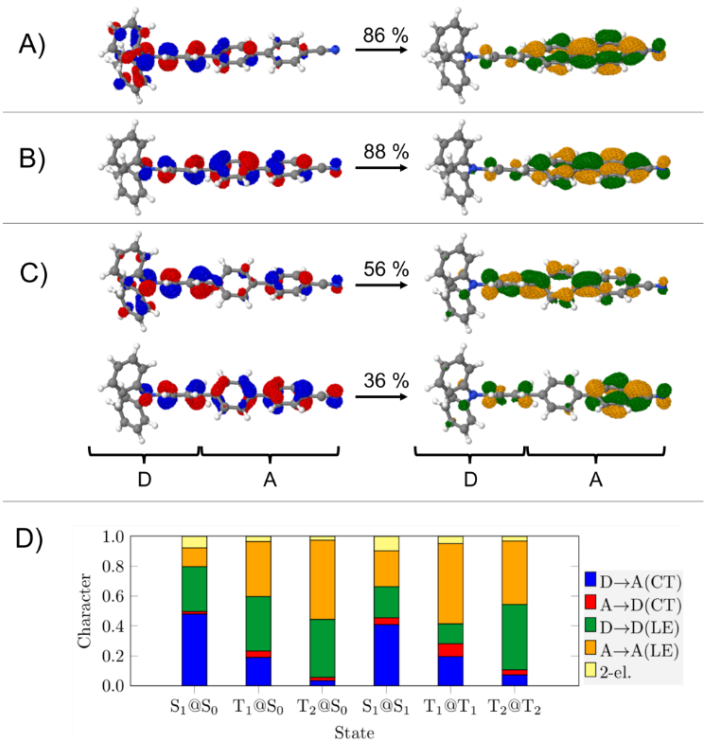


Abbildung 141: NTOs für (A) den S_1-Zustand, (B) den T_1-Zustand und (C) den T_2-Zustand bei ihren jeweiligen Minimalgeometrien in Toluol. Das NTO, aus dem die Anregung erfolgt, ist blau und rot dargestellt, das NTO, in das das Elektron angeregt wird, grün und gelb. Die Zahlen (86 %, 88 %, 56+36 %) geben die relative Bedeutung für die Beschreibung der Anregung durch das jeweilige NTO-Paar an. (D) Analyse der Anregungseigenschaften der S_1-, T_1- und T_2-Zustände bei der S_0-Geometrie (Franck-Condon-Bereich) und bei den jeweiligen Minimumgeometrien der angeregten Zustände (D: Donator und A: Akzeptor).

Die Fluoreszenz mit einer berechneten Emissionswellenlänge von 462 nm und einer strahlenden Ratenkonstante (k_r=4.5 · 10^8 s^{-1}) wird als hochgradig anisotrop vorausgesagt, wobei der Dipolvektor des elektrischen Übergangs entlang der Achse, die die Donor- und Akzeptor-Untereinheiten verbindet, verläuft. Ein angeregter ^{1}HLCT-Zustand mit einer optimalen Mischung aus LE- und CT-Charakter kann von beiden Vorteilen profitieren - er hat eine starke und schnelle strahlende Fluoreszenzemission, die mit nicht-strahlenden Pfaden neben schnellem rISC aus nahegelegenen ^{3}CT- oder ^{3}LE-Zuständen über einen sogenannten hot-exciton-Kanal konkurriert.[173]

Im Folgenden wurde daher die Möglichkeit einer Triplett-zu-Singlett-Konversion bei Verbindung **22a** genauer untersucht. Der optimierte T_1-Zustand weist etwa 30 % CT- und 65 % LE-Charakter auf (Abbildung 141D). Die natürlichen Übergangsorbitale (NTOs) (Abbildung 141B) deuten darauf hin, dass der LE-Charakter hauptsächlich von der Akzeptoreinheit herrührt. Seine adiabatische Energie beträgt 2.25 eV einschließlich der Korrektur der Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE), was zu einer großen Singulett-Triplett-

Aufspaltung zwischen S_1 und T_1 von 0.76 eV führt, die gut mit dem Experiment übereinstimmt. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass eine thermisch aktivierte T_1-zu-S_1-Konversion energetisch nicht möglich ist. Exzitonen, die den T_1-Zustand besetzen, können daher nicht für den Fluoreszenzprozess genutzt werden. Das vorwärts gerichtete S_1-zu-T_1-Intersystem Crossing (ISC), für das mit dem Programm VIBES[174] in Condon-Näherung eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{ISC}=2.2 \cdot 10^6\ s^{-1}$ berechnet werden kann, kann nicht mit der 200-mal schnelleren Fluoreszenz konkurrieren, was die im Experiment beobachtete hohe Quantenausbeute nahe Eins erklärt. Zwischen dem S_1- und dem T_2-Zustand wird ein sehr geringer adiabatischer Energieunterschied festgestellt. Die Optimierung der T_2-Geometrie führt zu einer adiabatischen Energie von 2.96 eV einschließlich ZPVE-Korrektur, nur 0.05 eV unterhalb des S_1-Zustands. Aufgrund der geringen Energielücke könnte daher ein Vorwärts- und Rückwärts-ISC zwischen S_1 und T_2 möglich sein.

Der T_2-Zustand ist ein multikonfigurationaler Zustand, der nicht durch ein einzelnes Paar von NTOs beschrieben werden kann (Abbildung 141C). Mit mehr als 80 % LE-Charakter, der gleichmäßig auf den Donor- und Akzeptorteil verteilt ist (Abbildung 141D), wäre zu erwarten, dass seine Spin-Bahn-Kopplung mit dem S_1-Zustand höher ist als zwischen reinen CT-Anregungszuständen. Diese Erwartungen werden jedoch nicht erfüllt, da die rISC-Ratenkonstante (T_2 zu S_1) in Condon-Näherung nur in der Größenordnung von $10^4\ s^{-1}$ liegt, d. h. bei weitem nicht konkurrenzfähig mit dem nicht-strahlenden Übergang zum T_1-Zustand ist. Daher werden Triplett-Exzitonen, wenn überhaupt, nur in geringem Maße zur Lumineszenz beitragen. Ein Überblick über das kinetische Schema ist in Abbildung 142 dargestellt.

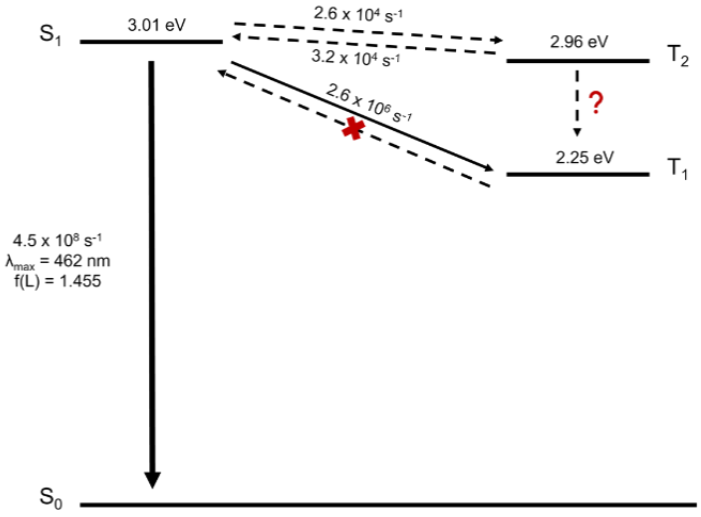


Abbildung 142: Adiabatische Energien mit ZPVE-Korrektur, Ratenkonstanten für strahlende (Fluoreszenz) und nicht-strahlende Übergänge (ISC und rISC), basierend auf den theoretischen Ergebnissen in Toluol.

3.10.6 OLED Device

Um das Potenzial von Verbindung **22a** als OLED-Emitter zu bewerten, wurde durch eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. *Meerholz* ein OLED Device hergestellt. Die Verbindung **22a** weist eine ausgezeichnete thermische Stabilität bis zu 370 °C auf. Daher konnte durch Aufdampfen im Hochvakuum folgendes Device hergestellt werden: ITO/MoO_3 (6 nm)/NPB (60 nm)/mCP (10 nm)/EML (20 nm)/DPEPO (10 nm)/Bphen (20 nm)/LiF (3 nm)/Al (100 nm) (Abbildung 143). Dabei dient ITO (Indium-Zinn-Oxid) als transparente Anode (unterer Kontakt) und MoO_3 als Loch-Injektionsschicht. NPB (N,N´-di(1-naphthyl)-N,N´-diphenyl-(1,1´-biphenyl)-4,4 ´ -diamin) und mCP (1,3-bis(N-carba-zolyl)benzol) wurden als Lochtransportmaterialien verwendet. Als emissive Schicht (EML) wurde Verbindung **22a** in einer DPEPO-Matrix (10 wt%) (Bis[2-(diphenylphosphano)phenyl]-etheroxid) (Device 1) und als reiner Film (Device 2) getestet. DPEPO und Bphen (Bathophenanthrolin) wurden als elektronentransportierende bzw. lochblockierende Schichten verwendet. Schließlich dienten Lithiumfluorid und Aluminium als Kathodenmaterial (oberer Kontakt).

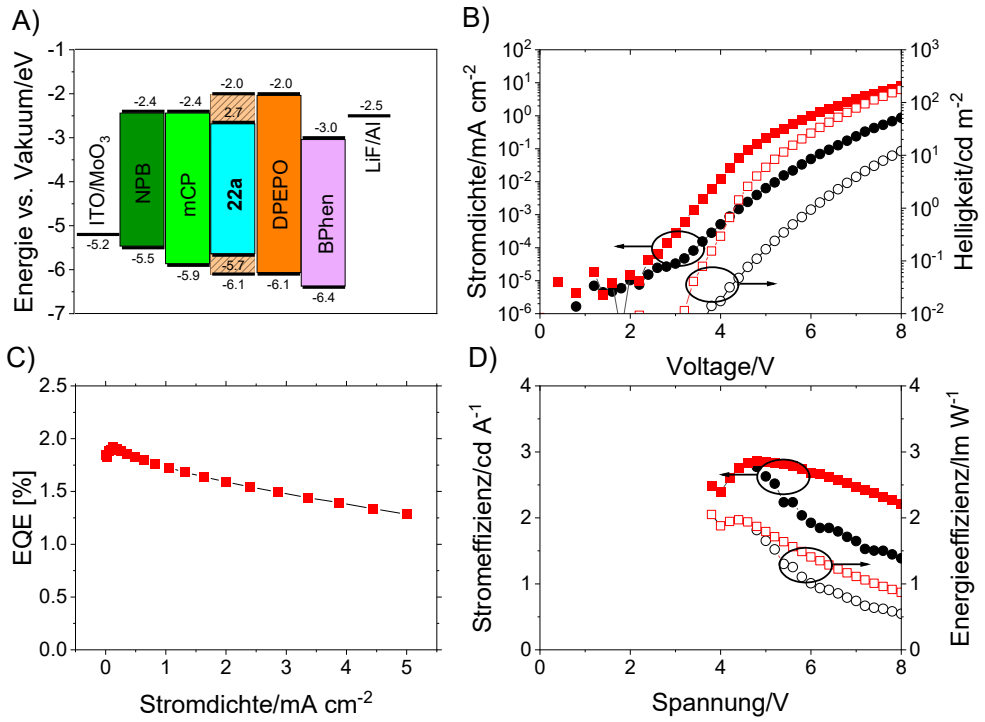


Abbildung 143: Energiediagramm von Device 1 (EML: 10 Gew.-% der Verbindung 3 in einer DPEPO-Matrix) und Device 2 (EML: 3 in reiner Folie); B) Leuchtdichte- (offene Symbole) Stromdichte- (ausgefüllte Symbole) Spannungskennlinien (L-J-V); C) EQE-Stromdichtekennlinien; D) Strom- (ausgefüllte Symbole) und Leistungseffizienz (offene Symbole). Die Linien sind eine Orientierungshilfe für das Auge.

Beide Devices zeigen eine tiefblaue Emission mit einem EL-Maximum bei 451 nm und einer FWHM von 60 nm. Die entsprechenden CIE-Koordinaten (x=0,150, y=0,104) fallen in den von der ITU-R empfohlenen Bereich für blaue Emitter in OLED-Displays. Der Vergleich der beiden Devices zeigt, dass Device 1 bei höheren Spannungen einen stärkeren "Roll-off" aufweist Device 2, was auf ein besseres Ladungsträgergleichgewicht im letzteren Fall hinweist. Dies ist auf eine breitere Emissionszone und eine geringere Exzitonendichte aufgrund einer höheren Anzahl von Rekombinationszentren zurückzuführen. Daher erreichte die Helligkeit bei einer angelegten Spannung von 8 V ca. 12 cd/m^{-2} (177 cd/m^{-2}) für Device 1 bzw. Device 2. Beide Devices erreichten eine Strom-(Energie-)Effizienz von ~2.8 Cd/A (~1.9 lm/W), was einer EQE von ca. 2 % und einer IQE von ca.10 % für Device 2 entspricht, wenn eine Auskopplungseffizienz von 20 % angenommen wird.[175] Dies entspricht etwa 40 % des für einen Singulett-Emitter zu erwartenden Maximums, wenn eine Singulett-Bildungseffizienz von 25 % bei der Rekombination und eine experimentelle Quantenausbeute von 94 % angenommen wird. Diese Ergebnisse belegen das Potenzial von Verbindung **22a** als Singulett-Emitter, doch ist eine weitere Optimierung des Schichtstapels erforderlich, um die Helligkeit und die EQE des Device zu verbessern.

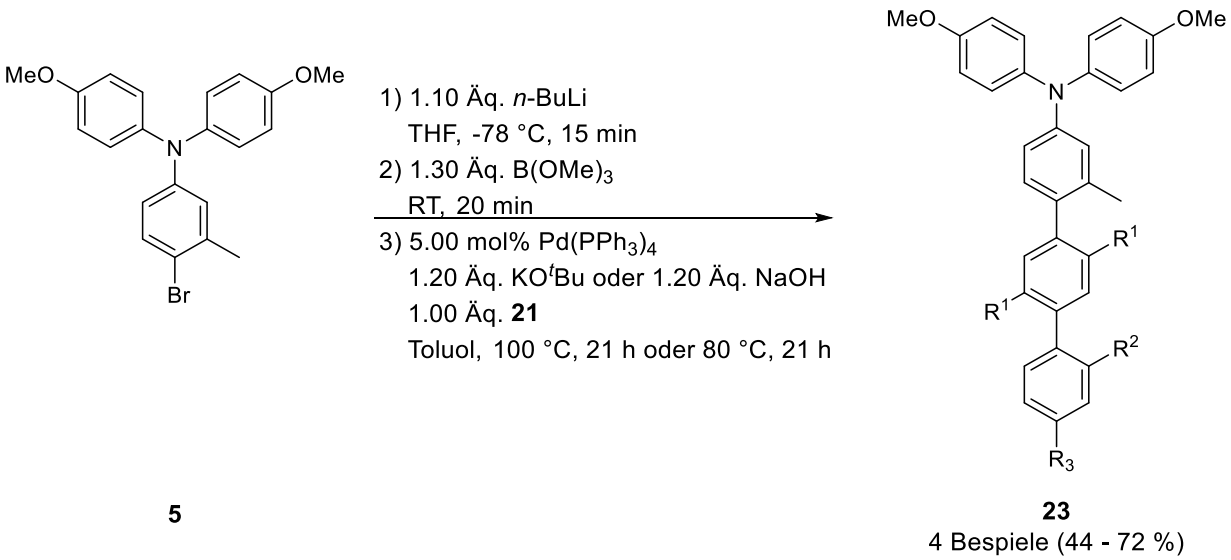
3.10.7 Fazit

Die BLEBS-Sequenz bietet einen modularen Zugang zu neuartigen verdrillten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren in moderaten bis guten Ausbeuten. Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen wurden im Festkörper, in einem 1wt% PMMA-Film und in Lösung untersucht. Dabei konnten tiefblaue Emissionen mit für einige Verbindungen sehr guten Quantenausbeute nahe Eins beobachtet werden. Vor allem Verbindung **22a** sticht im Festkörper mit einer schmalen Emissionsbande und einer Quantenausbeute von 98 % heraus. Die Quantenausbeuten der *p*-Xylylen-verbrückten Chromophore **22c** und **22d** sind aufgrund der stärkeren Verdrillung geringer. Durch eine Einbettung in eine PMMA-Matrix können diese allerdings erhöht werden. Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften in Lösung zeigte ein von der Lösungsmittelpolarität unabhängiges Absorptionsverhalten. Demgegenüber steht eine positive Emissions-solvatochromie mit *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 12930 cm^{-1}. Für Verbindung **22a** wurde zudem eine Solvatochromiestudie durchgeführt. Abhängig von der Polarität des Lösungsmittels können tiefblaue bis gelbe Emissionen mit sehr guten Quantenausbeuten erzielt werden. Die photophysikalischen Eigenschaften konnten durch TD-DFT-Rechnungen unterstützt werden. Dabei wurden erste Hinweise auf einen HLCT-Charakter gefunden, die durch DFT/MRCI-Rechnungen für den Chromophor **22a** bestätigt wurden. Aufgrund der nahezu gleichen Anteile von 50 % CT- und 45 % LE-Charakter weist diese Verbindung konstant sehr gute Quantenausbeuten auf. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Erweiterung des π-Systems durch *p*-Phenylen-Brücken offenbar entscheidend für die Erzielung ausgewogener LE- und CT-Beiträge ist. Die ligierende *p*-Phenylen-Brücke ist stark in die elektronischen Übergänge involviert und stellt daher einen Ansatzpunkt für deren Feinabstimmung und Veränderung dar. Der Chromophor **22a** konnte außerdem erfolgreich in einem OLED Device verbaut werden. Dabei wurde ein EQE-Wert von 2 % in einem unoptimierten Device erzielt.

3.11 Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore II

3.11.1 Synthese

Im Hinblick auf die möglichen TADF-Eigenschaften stellte sich anhand der bisher vorgestellten Substanzklassen heraus, dass sich ein Triphenylamin mit einem ausgeprägterem Donorcharakter positiv auf den ΔE_{ST}-Wert auswirkt. Daher wurden auch die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore mit Methoxygruppen modifiziert. Unter Verwendung derselben Reaktionsbedingungen konnten die neuartigen Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23** in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 27).



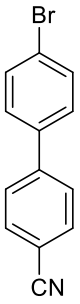
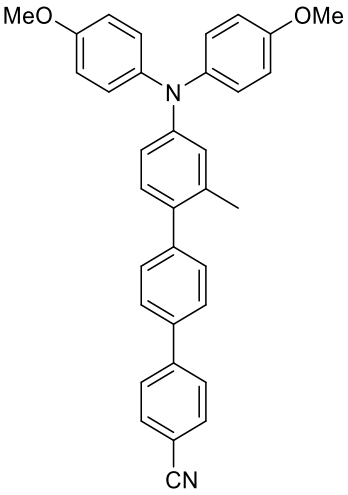
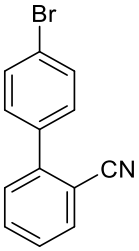
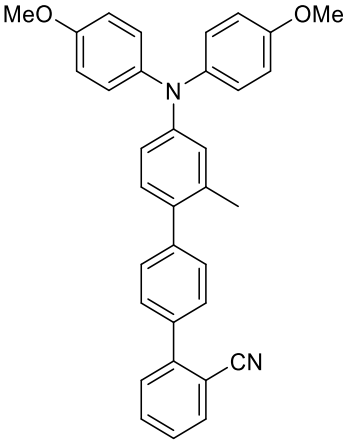
5

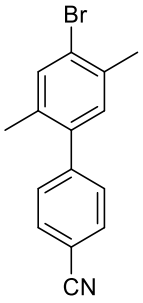
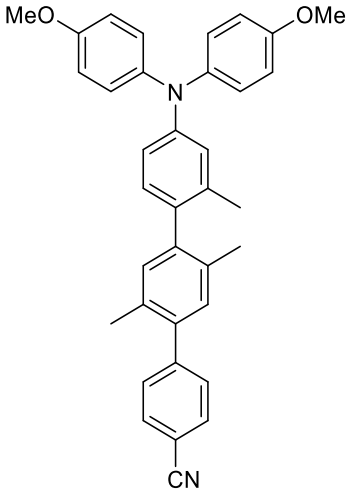
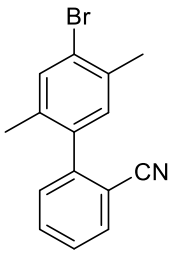
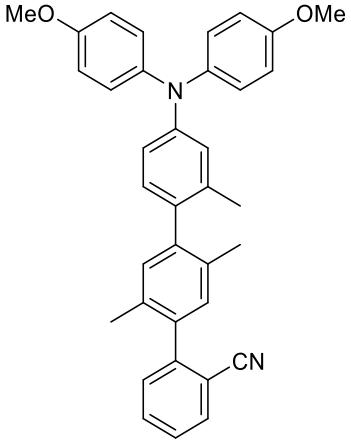
23
4 Bespiele (44 - 72 %)

Schema 27: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23**.

Aufgrund der höheren Polarität dieser Verbindungen war die Reinigung durch Säulenchromatographie und Umfällen erleichtert, was sich in den höheren Ausbeuten widerspiegelt. Eine Übersicht über die dargestellten Chromophore **23** findet sich in Tabelle 50.

Tabelle 50: Übersicht über die dargestellten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23**.

Eintrag	Biaryl	Diphenylamino-Terphenyl-Chromophor	Ausbeute
1	 **21a**	 **23a**	44 %
2	 **21b**	 **23b**	58 %

3	 **21c**	 **23c**	72 %
4	 **21d**	 **23d**	66 %

3.11.2 Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung wurden ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, sowie zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen. Das Molekül wurde zudem massenspektroskopisch und elementar analytisch identifiziert. Im Folgenden wird die Strukturaufklärung repräsentativ an Verbindung **23b** vorgenommen (Abbildung 144).

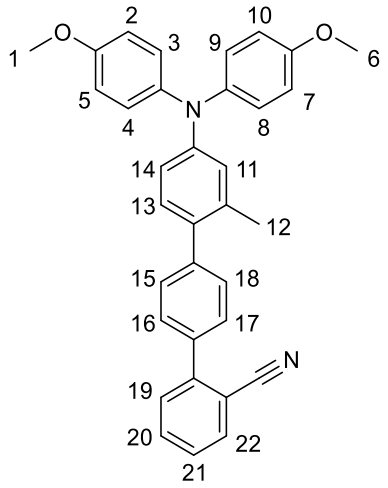


Abbildung 144: Lokantensatz der Protonen der Verbindung **23b**.

Das ^{1}H-NMR weist alle erwarteten Signale auf (Abbildung 145). Im aliphatischen Bereich bei δ 2.22 liegt ein Singulett mit einem Integral von drei vor. Dieses kann den Protonen der Methylgruppe an Position 12 zugeordnet werden. Ebenfalls im aliphatischen Bereich, etwas tieffeldverschoben liegt ein weiteres Singulett bei δ 3.80 vor. Es weist ein Integral von sechs auf, sodass es den chemisch äquivalenten Protonen der Methoxygruppen der Positionen 1 und 8 zugeordnet werden kann. Im aromatischen Bereich treten die Signale der ringgebundenen Protononen in Erscheinung. Das Dublett eines Dublett bei δ 6.76 besitzt ein Integral von eins. Anhand der Kopplungskonstanten von ^{3}J = 8.3 Hz und ^{4}J = 2.5 Hz kann es dem Proton an der Position 14 zugewiesen werden. Die Kopplungskonstanten beschreiben die Kopplungen zu den Protonen der Positionen 13 und 11. Das Dublett bei δ 6.82 mit einem Integral von eins und einer Kopplungskonstante ^{4}J = 2.8 Hz kann daher dem Proton an Position 11 zugeordnet werden. Es folgt ein Multiplett bei δ 7.05 – 7.11 mit einem Integral von vier. Das Signal kann den chemisch äquivalenten Protonen der Positionen 3, 4, 8 und 9 zugeordnet werden. Direkt darauf folgt ein weiteres Multiplett mit einem Integral von vier, das den Protonen der Positionen 2, 5, 7 und 10 zugewiesen wird. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffkerns im Vergleich zum Stickstoffkern ist deren Signal weiter tieffeldverschoben. Das Dublett bei δ 7.13 mit einem Integral von eins und einer Kopplungskonstante von ^{3}J = 8.3 Hz kann dem Proton an der Position 13 zugeordnet werden. Darauf folgt bei δ 7.47 –

7.53 ein Multiplett mit einem Integral von zwei. Im NOESY-Spektrum kann eine Korrelation mit dem Signal des Protons an Position 19 festgestellt werden. Daher wird das Multiplett den chemisch äquivalenten Protonen der Position 16 und 17 zugeordnet. Bei δ7.59 liegt ein Triplett eines Dubletts mit einem Integral von eins vor. Die Kopplungskonstanten betragen ^{3}J = 7.6 Hz und ^{4}J = 1.3 Hz. Daher kann das Signal dem Proton der Position 21 zugeordnet werden, da zusätzlich entsprechende Korrelationen im NOESY-Spektrum zu erkennen sind. Das Multiplett bei δ7.64 – 7.69 mit einem Integral von zwei ist den chemisch äquivalenten Protonen der Positionen 15 und 18 zugeordnet. Mit dem Multiplett überlappt das Dublett eines Dubletts bei δ7.71 mit einem Integral von eins. Das Signal kann dem Proton der Position 19 zugeordnet werden. Es folgt ein Triplett eines Dubletts bei δ 7.80 mit einem Integral von eins. Die Kopplungskonstanten betragen ^{3}J = 7.6 Hz und ^{4}J = 1.4 Hz. Dieses Signal ist dem Proton an der Position 20 zuzuordnen. Die Kopplungskonstanten beschreiben die Kopplungen zu den Protonen der Positionen 19, 21 und 22. Am weitesten tieffeldverschoben tritt das Signal des Protons an der Position 22 auf. Aufgrund der Nähe zum Stickstoffkern ist dieses am stärksten entschirmt. Es erzeugt ein Dublett eines Dubletts mit einem Integral von eins und den Kopplungskonstanten ^{3}J = 7.7 Hz und ^{4}J = 1.4 Hz.

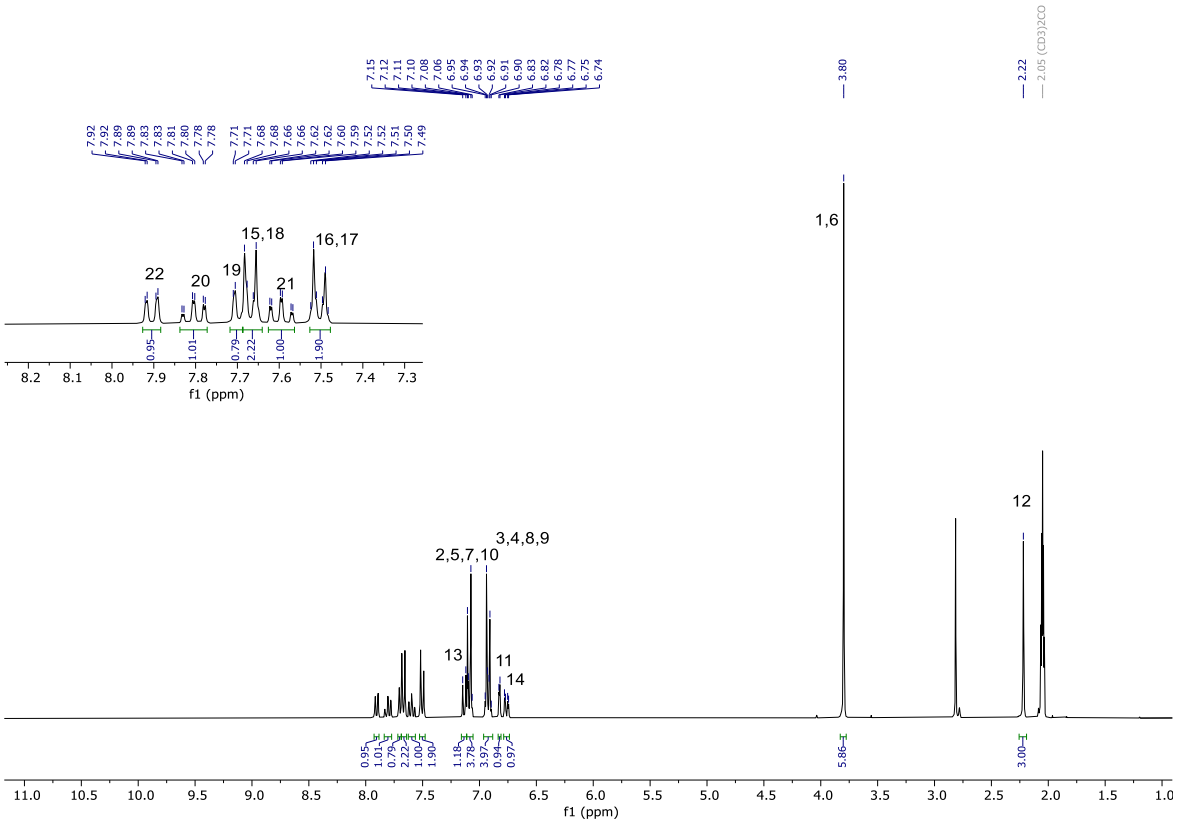


Abbildung 145: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **23b** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 300 MHz und 293 K.

Die Zuordnung der Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum wird anhand des folgenden Lokantensatzes vorgenommen (Abbildung 146).

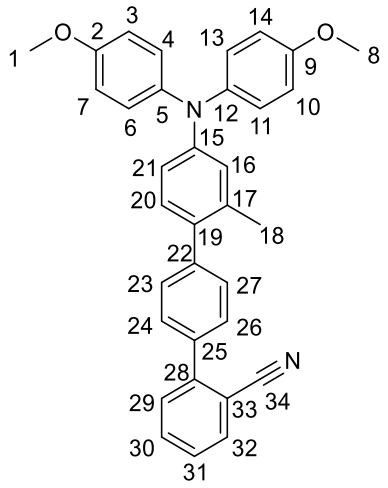


Abbildung 146: Lokantensatz der Kohlenstoffkerne der Verbindung **23b**.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist die erwartete Anzahl an Signalen auf (Abbildung 147). Die entsprechende Zuordnung erfolgte anhand der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie und dem 135-DEPT-Experiment. Das Signal bei δ 21.0 kann dem Kohlenstoffkern der Position 18 zugeordnet werden. Etwas dazu tieffeldverschoben bei δ 55.7 kann das Signal den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen der Positionen 1 und 8 zugeordnet werden. Durch die Nähe zum Sauerstoffkern sind diese stärker entschirmt. Im aromatischen Bereich tritt zunächst bei δ 111.9 ein Signal eines quartären Kohlenstoffkerns auf. Dieses Signal wird durch ein HMBC-Spektrum dem Kohlenstoffkern an der Position 33 zugeordnet. Bei δ 115.6 folgt das Signal der tertiären Kohlenstoffkerne der Positionen 4, 6, 11 und 13. Das Signal bei δ 118.6 kann ebenfalls einem tertiären Kohlenstoffkern zugeordnet werden, dem Kern an der Position 21. Es folgt bei δ 119.3 ein Signal, das durch das 135-DEPT-Spektrum als Signal eines quartären Kohlenstoffkerns identifiziert werden kann. Das Signal wird dem Kohlenstoffkern der Position 34 zugeordnet. Dazu tieffeldverschoben tritt das Signal des Kohlenstoffkerns der Position 16 bei δ 122.5 auf. Es kann über das HSQC-Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Bei δ 127.7 kann ein intensitätsstarkes Signal beobachtet werden. Es wird den chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen der Positionen 3, 7, 10 und 14 zugeordnet. Da Sauerstoff eine höhere Elektronegativität als Stickstoff besitzt, sind diese Kerne stärker entschirmt und tieffeldverschoben. Im 135-DEPT-Spektrum tritt bei δ 128.8 ein positives Signal auf. Es kann durch die zweidimensionale NMR-Spektroskopie dem Kohlenstoffkern der Position 31 zugeordnet werden. Auf dieses Signal folgen bei δ 129.4 und δ 130.4 zwei weitere positive Signale. Diese können den jeweils chemisch äquivalenten Kohlenstoffkernen der Positionen 27 und 23, sowie 24 und 26 zugeordnet werden. Bei δ 131.1 folgt das Signal des tertiären

Kohlenstoffkerns an der Position 29. Diese Zuordnung kann durch das HSQC-Spektrum eindeutig erfolgen. Direkt darauf bei δ 131.3 folgt im 135-DEPT-Spektrum ein positives Signal, das dem Kohlenstoffkern der Position 20 zugeordnet werden kann. Bei δ 133.9 liegt ein Signal eines quartären Kohlenstoffkerns vor. Es wird dem Kohlenstoffkern der Position 17 durch ein entsprechendes Signal im HMBC-Spektrum zugeordnet. Bei δ 134.1 und 134.8 liegen zwei Signale für tertiäre Kohlenstoffkerne vor. Durch das HSQC-Spektrum können sie den Kohlenstoffkernen an den Positionen 30 und 32 zugeordnet werden. Es folgen nur noch Signale quartärer Kohlenstoffkerne, welche durch das HMBC-Spektrum zugeordnet wurden. Die Signale bei δ 136.6 und δ 137.3 können den Kohlenstoffkernen der Positionen 25 und 28 zugeordnet werden. Dazu tieffeldverschoben bei δ 141.7 tritt ein Signal mit höherer Intensität auf. Es wird den Kohlenstoffkernen der Positionen 5 und 12 zugeordnet. Diese sind durch die Nähe zum Stickstoff leicht entschirmt. Die Signale bei δ 143.1 und δ 145.7 werden den Kohlenstoffkernen an den Positionen 22 und 15 zugeordnet. Bei δ 149.3 kann das Signal durch das HMBC-Spektrum dem Kohlenstoffkern an der Position 19 zugeordnet werden. Stark tieffeldverschoben bei δ 157.2 wird das Signal durch die chemisch äquivalenten Kohlenstofffkerne der Positionen 2 und 9 erzeugt. Durch die direkte Nachbarschaft zu den Sauerstoffkernen sind diese stark entschirmt.

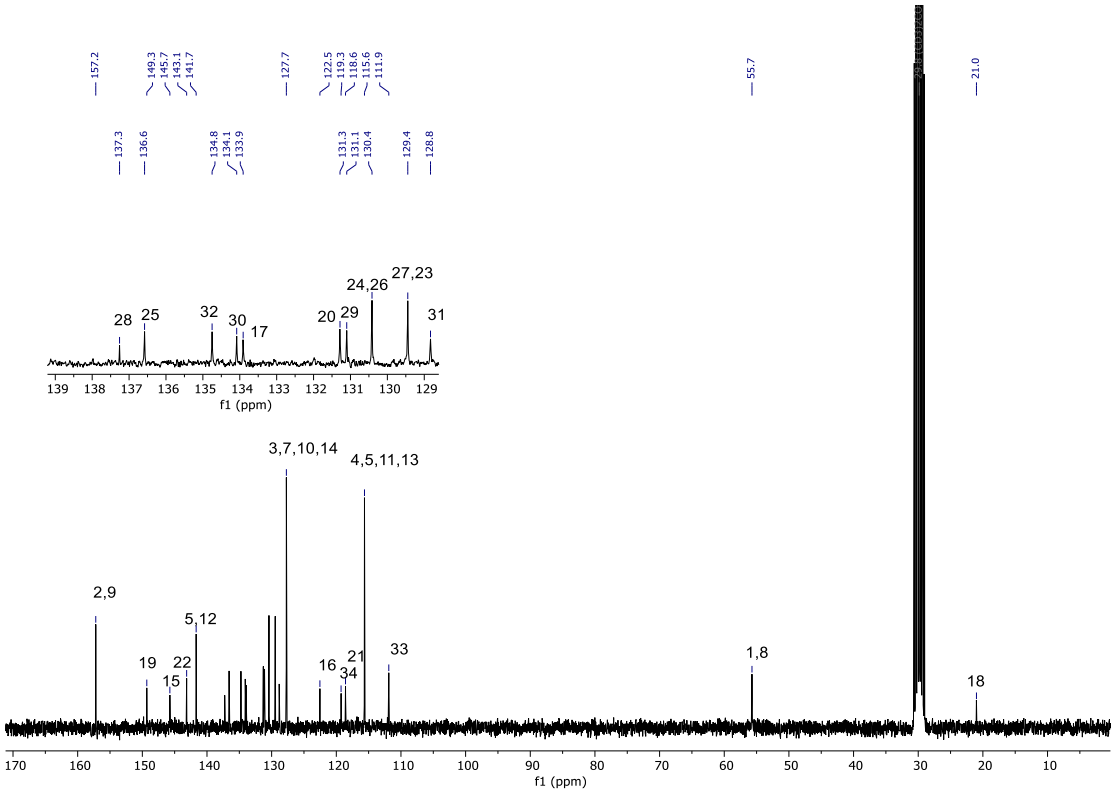


Abbildung 147: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **23b** aufgenommen in Aceton-d_6 bei 75 MHz und 293 K.

Die Struktur der Verbindung **23b** konnte zudem durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die farblose, blockförmige Verbindung kristallisiert konformationsmäßig verdrillt in der monoklinen Raumgruppe P_{2_1}/c . Die Struktur zeigt, dass das Molekül eine verdrehte Konformation annimmt, bei der der Benzonitrilteil um einen Winkel von 58.45 ° gegen den Phenylenring gedreht ist, der wiederum um 51.93 ° gegen den Tolylring gedreht ist. Die Ebenen des Benzonitrils und des Tolylrings nehmen einen Winkel von 6.50 ° ein und sind damit sehr ähnlich ausgerichtet. Im Vergleich zu Verbindung **22a** verstärkt die *ortho*-Substitution damit signifikant die Verdrillung des Chromophors bezüglich des Benzonitrils. Die Verdrillung zwischen dem Tolylyring und dem Phenylring wird davon nicht beeinflusst und bleibt nahezu konstant.

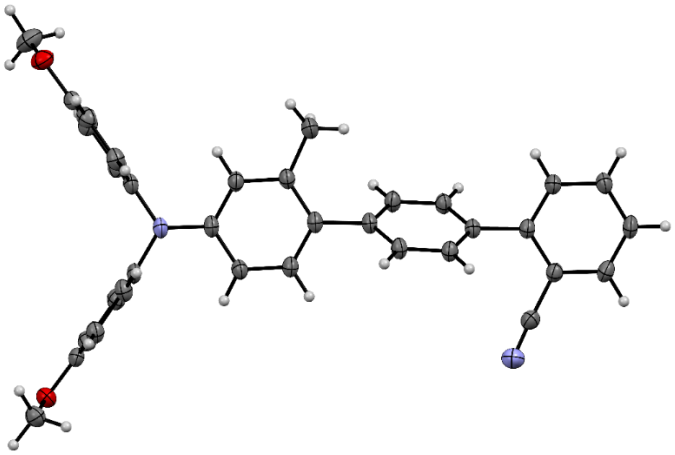
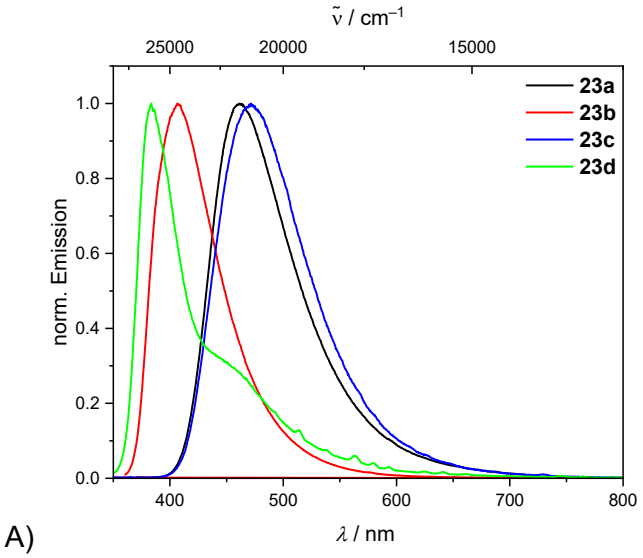


Abbildung 148: Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **23b**.

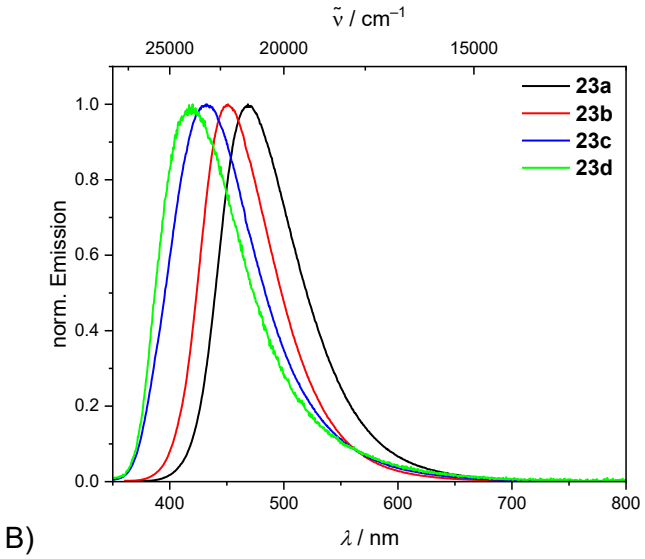
3.11.3 Photophysikalische Eigenschaften

3.11.3.1 Festkörperemission

Die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23** sind unter Bestrahlung mit UV-Licht ebenfalls emissiv. Die Emissionsspektren der Verbindungen wurden daher im Festkörper und eingebettet in eine PMMA-Matrix aufgenommen (Abbildung 149). Alle Verbindungen weisen zunächst eine blaue Emission auf. Sie besitzen jeweils ein Emissionsmaximum zwischen 384 nm (**23d**) und 472 nm (**23c**). Die Verbindung **23d** besitzt zudem eine Schulter bei 450 nm. Diese ist jedoch nur schwach ausgeprägt.



A)



B)

Abbildung 149: Emissionsspektren der Verbindungen **23**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film (T = 293 K).

Die Emission der *para*-cyanosubstituierten Verbindungen **23a** und **23c** ist deutlich bathochrom gegenüber der Emission der *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen **23b** und **23d** verschoben. Dieser Trend konnte bei den Diphenylamino-Chromophoren **22** nicht beobachtet werden. Bei den modifizierten Chromophoren **23** wirkt sich die Position des Cyanosubstituenten dementsprechend stärker aus. Die Quantenausbeuten der Verbindungen sind im Festkörper deutlich geringer als bei den Verbindungen **22**. Den höchsten Wert erzielt die Verbindung **23b** mit 0.25. Dies ist auf die geringe Verdrillung der Verbindung zurückzuführen. Durch die Methoxy-Substitution des Donors nehmen die Quantenausbeuten generell ab, da weitere nicht-strahlende Übergänge eröffnet werden. Die Emissionsbandenbreiten lassen sich durch die FWHM-Werte sehr gut miteinander vergleichen (Tabelle 51). Lediglich die Verbindung **23d** weist mit 2843 cm^{-1} eine sehr schmale Bande auf, sodass ein klarer Farbeindruck erzeugt wird. Die Emissionsbanden sind zudem im Vergleich zu denen der Verbindungen **22** deutlich breiter. Dies deutet auf einen höheren Anteil eines CT-Charakters hin. Alle Verbindungen weisen eine blaue Emission vor, wie qualitativ durch die CIE-Koordinaten beschrieben. Besonders nah am Standardblaupunkt der EBU liegt die Emission der Verbindung **23b** (Abbildung 150A).[96]

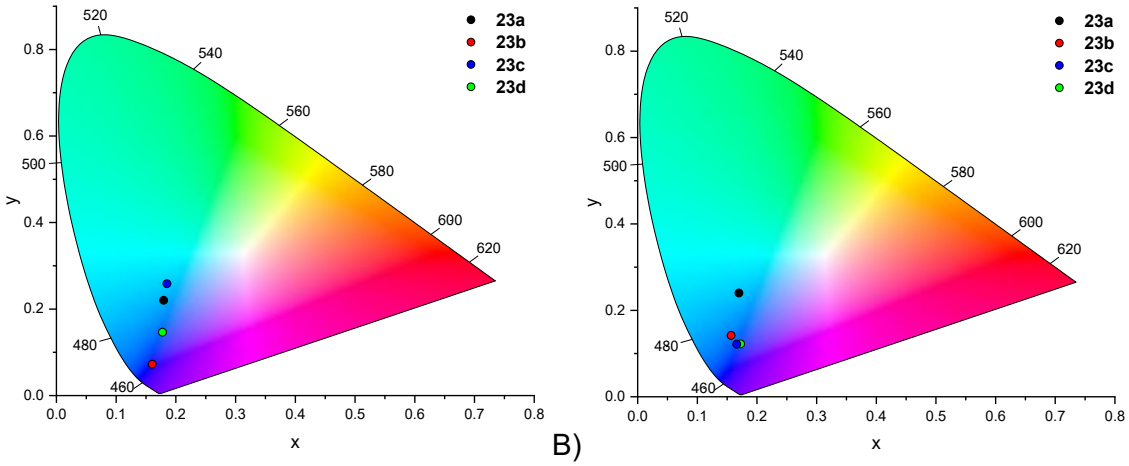


Abbildung 150: CIE-Diagramm der Emission der Diphenylamino-Terphenyl Chromophore **23**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film.

Durch die Einbettung in eine PMMA-Matrix wird die Emission der Chromophore maßgeblich beeinflusst. Die Emissionen der Verbindungen **23a**, **23b** und **23d** verschieben sich bathochrom im Vergleich zum Festkörper (Tabelle 51). Die Verbindung **23c** emittiert hingegen hypsochrom verschoben bei 433 nm. In der PMMA-Matrix kann derselbe Trend wie bei den Chromophoren **22** beobachtet werden. Die *para*-Phenylen-verbrückten Chromophore **23a** und **23b** emittieren bathochrom verschoben zu den *para*-Xylylen-verbrückten Chromophoren **23c** und **23d**. Zudem kann identifiziert werden, dass sich auch hier die Position des Cyano-Substituenten auswirkt. Die *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen emittieren hypsochrom verschoben zu

ihren *para*-cyanosubstituierten Analoga. Die Quantenausbeuten nehmen mit Ausnahme der Verbindung **23b** zu. Die höhere Rigidisierung minimiert die Desaktivierung des angeregten Zustands durch nicht-strahlende Übergänge. Die höchste Quantenausbeute weist mit 0.44 die Verbindung **23a** auf. Die geringere Verdrillung resultiert in einem größeren Überlapp der Grenzorbitale, wie anhand quantenchemischer Rechnungen gezeigt werden konnte. Einhergehend mit der Verschiebung der Emission wird auch eine Verbreiterung der Emissionsbanden beobachtet. Die FWHM-Werte steigen auf bis zu 4720 cm^{-1} an (Tabelle 51). Davon ausgenommen sind die Verbindungen **23a** und **23b**, für diese nimmt die Bandenbreite leicht ab. Die CIE-Koordinaten beschreiben die Emissionen qualitativ als tiefblau bis hellblau (Abbildung 150B). Damit sind sie ebenfalls als potentielle OLED-Emitter interessant.

Tabelle 51: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **23** im Festkörper und in einem 1 wt% PMMA-Film.

Verbindung	**λ_{em} / nm (Φ_{PL})**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
23a	462 (0.16)	3787 (0.47)	0.179, 0.220
23b	407 (0.25)	3891 (0.48)	0.160, 0.072
23c	472 (0.07)	4041 (0.50)	0.185, 0.259
23d	384 (0.04)	2843 (0.35)	0.177, 0.146
Im PMMA-Film			
23a	469 (0.44)	3497 (0.44)	0.170, 0.240
23b	451 (0.12)	3532 (0.44)	0.157, 0.142
23c	433 (0.11)	4602 (0.57)	0.166, 0.122
23d	420 (0.07)	4720 (0.58)	0.173, 0.123

Weiterhin wurden die Lumineszenzlebensdauern der Chromophore ermittelt. Die Abklingkurven der Emission sind in Abbildung 151 dargestellt.

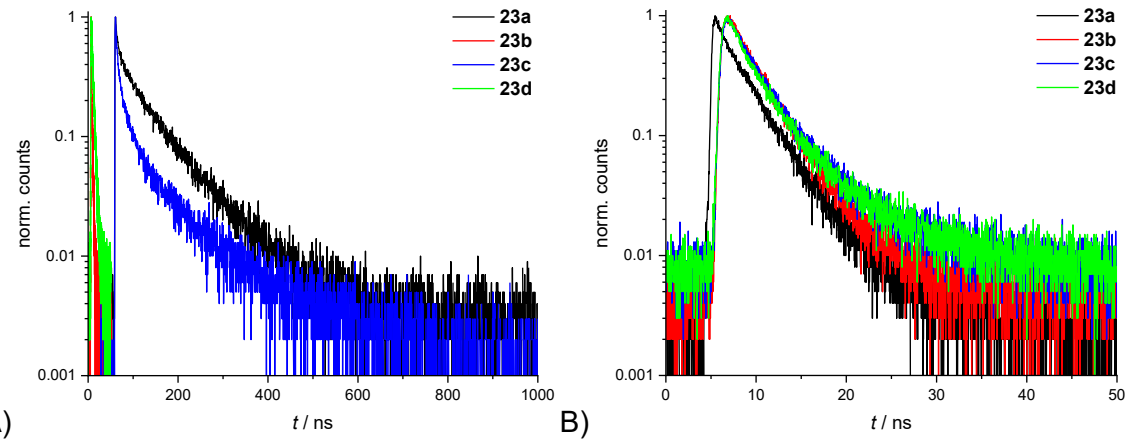


Abbildung 151: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **23**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA Film.

Aufgrund der bathochromen Verschiebung der Emission von **23a** und **23c** sind deren Lebensdauern wie erwartet länger. Mit 79.94 und 63.01 ns liegen sie allerdings weit oberhalb der Erwartungen und deuten auf das Vorliegen eines Excimers hin. Auch die geringen Quantenausbeuten von 0.16 bzw. 0.07 bekräftigen diese Annahme.[129,130] Die Emissionsbanden beider Verbindungen sind jedoch untypisch schmal, sodass dieses Kriterium für ein Excimer nicht erfüllt wird. Ihre *ortho*-cyanosubstituierten Analoga weisen hingegen deutlich kürzere Lebensdauern auf (Tabelle 52). Unter Zuhilfenahme der Quantenausbeuten wurden die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten für die Verbindungen **23** ermittelt. Sie sind deutlich geringer als für die Verbindungen **22**. Für alle Verbindungen ist die nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} größer als die strahlende Ratenkonstante k_r. Sie entscheiden sich dabei um eine Ordnung. Lediglich für die Verbindung **23b** sind beide Ratenkonstanten kompetitiv in derselben Ordnung. Jedoch beträgt auch für diese Verbindung k_{nr} das dreifache von k_r (Tabelle 52). Der angeregte Zustand wird daher bevorzugt durch nicht-strahlende Pfade deaktiviert.

Die Lebensdauern der Verbindungen im PMMA-Film sind sehr ähnlich und betragen bis zu 3.83 ns (Tabelle 52). Damit werden sie im Vergleich zum Festkörper im Hinblick auf Verbindung **23a** und **23c** deutlich verkürzt. Die *para*-cyanosubstituierten Verbindungen weisen weiterhin minimal längere Lebensdauern als ihre *ortho*-cyanosubstituierten Analoga auf. Die strahlenden Ratenkonstanten nehmen für die Verbindungen zu. Davon ausgenommen ist die Verbindung **23b**. Die Zunahme ist auf die durch die Rigidisierung minimierte Desaktivierung des angeregten Zustandes über nicht-strahlende Pfade zurückzuführen. Weiterhin ist eine Differenz von einer Ordnung zwischen k_r und k_{nr} zu beobachten. Die größte Zunahme der

strahlenden Ratenkonstante, um zwei Ordnungen, ist für Verbindung **23a** zu verzeichnen. Beide Ratenkonstanten sind somit kompetitiv in derselben Ordnung (Tabelle 52).

Tabelle 52: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **23** im Festkörper und im PMMA-Film.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
Im Festkörper				
23a	0.16	79.94	$2.00 \cdot 10^6$	$1.05 \cdot 10^7$
23b	0.25	1.37	$1.82 \cdot 10^8$	$5.47 \cdot 10^8$
23c	0.07	63.01	$1.11 \cdot 10^6$	$1.48 \cdot 10^7$
23d	0.04	3.76	$1.06 \cdot 10^7$	$2.55 \cdot 10^8$
Im PMMA-Film				
23a	0.44	3.50	$1.26 \cdot 10^8$	$1.60 \cdot 10^8$
23b	0.12	3.23	$3.72 \cdot 10^7$	$2.72 \cdot 10^8$
23c	0.11	3.83	$2.87 \cdot 10^7$	$2.32 \cdot 10^8$
23d	0.07	3.73	$1.88 \cdot 10^7$	$2.49 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.11.3.2 Emission in Lösung

Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **23** wurden zudem auch in Lösung untersucht. Dazu wurden die UV/Vis-Spektren und Emissionsspektren in Toluol und Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 152). Die Absorptionsspektren in Toluol weisen für die *para*-Phenylen-verbrückten Verbindungen **23a** und **23b** und die *para*-Xylylen-verbrückten Verbindungen **23c** und **23d** unterschiedliche Eigenschaften auf. Die Verbindungen **23c** und **23d** weisen ein einziges Absorptionsmaximum bei 297 und 304 nm mit Extinktionskoeffizienten ε von 46700 und 33000 M^{-1} cm^{-1} auf. Demgegenüber treten bei den Verbindungen **23a** und **23b** zwei voneinander getrennte Absorptionsmaxima bei 288 und 352 nm bzw. 296 und 342 nm auf. Die Extinktionskoeffizienten ε für das längstwellige Absorptionsmaximum betragen 26700 bzw. 21500 M^{-1} cm^{-1}.

Die Emissionsmaxima der Verbindungen liegen zwischen 418 und 478 nm. Ähnlich wie bei den Verbindungen **22** ist auch bei den modifizierten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren die Emission der *para*-Phenylen-verbrückten bathochrom zu der Emission der *para*-Xylylen-verbrückten Chromophoren in Toluol verschoben. Die Quantenausbeuten sind im Vergleich zu den Verbindungen **22** niedriger. Sie betragen bis zu 0.61 für die Verbindungen **23a** und **23c** (Tabelle 53). Dies kann auf die Methoxysubstituenten zurückgeführt werden, da diese zusätzliche nicht-strahlende Desaktivierungspfade eröffnen. Die Bandenbreiten der

Emissionen sind für die Verbindungen **23a**, **23b** und **23c** sehr ähnlich und betragen zwischen 3377 und 3541 cm^{-1} (Tabelle 53). Dahingegen weist die Verbindung **23d** eine deutlich breitere Bande mit 4880 cm^{-1} auf. Dies weist auf einen größeren Ladungstransfer dieser Verbindung im angeregten Zustand hin. In Toluol werden S*tokes*-Verschiebungen von bis zu 10900 cm^{-1} erreicht. Besonders klare Farbeindrücke können durch keine dieser Verbindungen in Lösung erzielt werden. Qualitativ beschrieben werden die Emissionen als tiefblau bis hellblau (Abbildung 153A). Hervorzuheben sind die CIE-Koordinaten der Verbindung **23d** (0.154, 0.062). Diese entsprechen dem Standardblaupunkt der EBU.

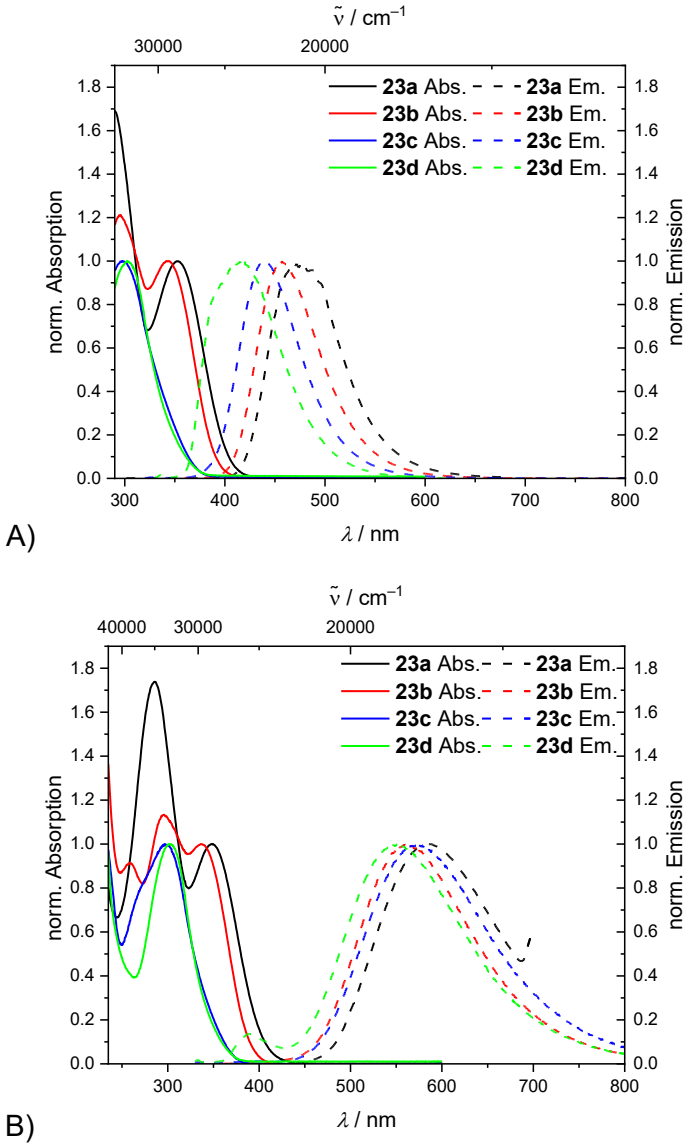


Abbildung 152: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **23**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**23**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Die Absorptionsspektren in Dichlormethan weisen für beide verbrückten Reihen ähnliche Eigenschaften wie in Toluol auf. Die *para*-Phenylen-verbrückten Verbindungen weisen zwei

voneinander getrennte Absorptionsmaxima auf. Diese sind außerdem nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels und erscheinen bei 296 und 348 nm (**23a**) und 296 und 336 nm (**23b**). Die Extinktionskoeffizienten ε betragen für die längstwelligen Absorptionsmaxima 25300 bzw. 28000 M^{-1} cm^{-1} und liegen damit in derselben Größenordnung wie in Toluol. Für die *para*-Xylylen-verbrückten Verbindungen ist weiterhin nur ein Absorptionsmaximum zu beobachten. Auch dieses weist keine Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels auf, sodass für alle Chromophore ein unpolarer Grundzustand angenommen werden kann.

Die Emissionen in Dichlormethan sind deutlich bathochrom zu denen in Toluol verschoben. Jede Verbindung weist ein Emissionsmaximum zwischen 545 und 588 nm auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Emission der *para*-Phenylen-verbrückten Verbindungen **23a** und **23b** bathochrom gegenüber den *para*-Xylylen-verbrückten Verbindungen verschoben ist. Zudem wirkt sich auch die Position der Cyanofunktionalität auf die Lage des Emissionsmaximums aus. Durch eine *para*-Cyano-Substitution wird die Emission bathochrom verschoben (Tabelle 53). Die Quantenausbeuten nehmen deutlich ab und betragen maximal 0.32 für die Verbindung **23b**. Weiterhin steigen die *Stokes*-Verschiebungen auf bis zu 16300 cm^{-1} an. Dementsprechend liegt für diese Verbindungen eine positive Emissionssolvatochromie vor, die durch einen CT-Charakter des angeregten Zustandes hervorgerufen wird.

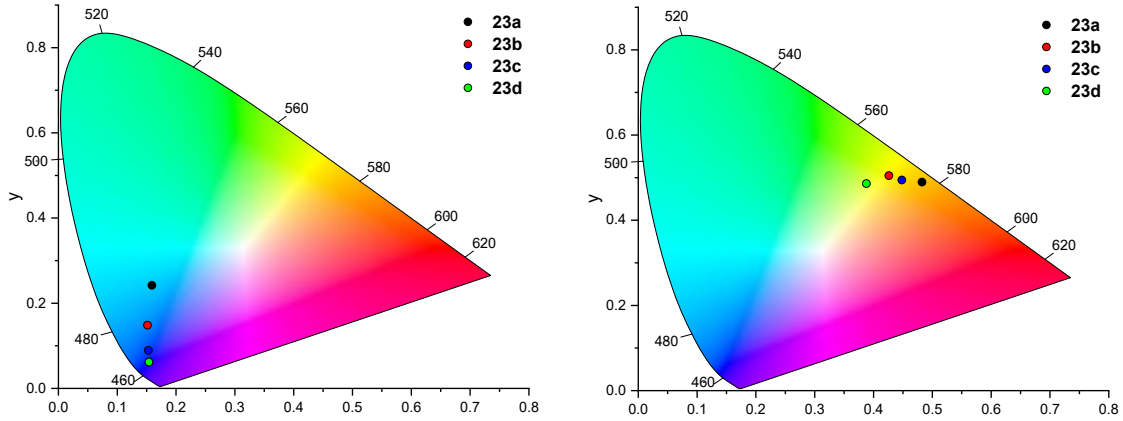


Abbildung 153: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **23**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Dies wird ebenso durch die FWHM-Werte dieser Verbindungen in Dichlormethan belegt. Für die Verbindungen **23a**, **23b** und **23c** nehmen die Bandenbreiten auf 4401 – 4609 cm^{-1} zu. Die Bandenbreite der Verbindung **23d** bleibt mit 4839 cm^{-1} konstant. Aufgrund des stärkeren Donor-Charakters des methoxysubstituierten Triphenylamins sind die Emissionen zu gelb-orangen Farbeindrücken verschoben. Die Verbindung **23a** weist dabei den gesättigsten Farbeindruck vor (Abbildung 153B).

Tabelle 53: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **23** in Toluol und in Dichlormethan.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ **/ nm** (ε **/** M^{-1} **cm^{-1}**)	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	***Stokes*-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ **/ cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
23a	352 (26700) 288 (45300)	478 (0.61)	7500	3539 (0.43)	0.159, 0.242
23b	342 (21500) 296 (26000)	457 (0.60)	7400	3377 (0.42)	0.151, 0.149
23c	297 (46700)	439 (0.61)	10900	3541 (0.44)	0.153, 0.090
23d	304 (33000)	418 (0.23)	9000	4880 (0.61)	0.154, 0.062
In Dichlormethan					
23a	348 (25300) 285 (43800)	588 (0.20)	11700	4436 (0.55)	0.482, 0.490
23b	336 (28000) 296 (31700)	559 (0.32)	11900	4401 (0.54)	0.426, 0.505
23c	296 (32500)	572 (0.12)	16300	4609 (0.58)	0.448, 0.495
23d	302 (56000)	545 (0.09)	14800	4839 (0.58)	0.388, 0.486

Die Lumineszenzlebensdauern geben weitere Aufschlüssen über die elektronischen Eigenschaften. Sie wurden sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan untersucht. In beiden Lösungsmitteln liegen monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 154).

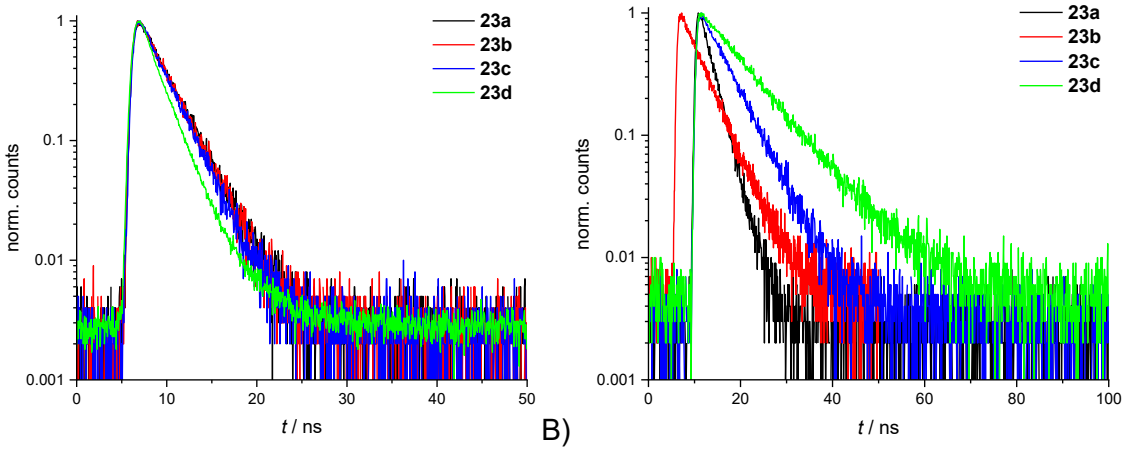


Abbildung 154: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **23**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Die Lumineszenzlebensdauern in Toluol sind für alle Chromophore recht ähnlich und betragen bis zu 2.73 ns (**23a**) (Tabelle 54). Wie bereits im Festkörper beobachtet, weisen die *para*-cyanosubstituierten Verbindungen **23a** und **23c** längere Lebenszeiten als die *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen **23b** und **23d** auf. Dies entspricht den Erwartungen, da deren Emission bathochrom verschoben ist und die Lumineszenzlebensdauer proportional zu λ^3 ist.[99] Die strahlenden und nicht-strahlenden Ratenkonstanten der Verbindungen wurden unter Zuhilfenahme der Quantenausbeuten ermittelt. Für jede Verbindung liegt eine hohe strahlende Ratenkonstante k_r in der Größenordnung von 10^8 s^{-1} vor (Tabelle 54). Die nicht-strahlende Ratenkonstante ist kompetitiv in derselben Ordnung. Mit Ausnahme von Verbindung **23d** ist k_r größer als k_{nr}. Im Vergleich zu den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **22** sind die strahlenden Ratenkonstanten jedoch deutlich geringer und betragen nicht einmal mehr 50 % von ihnen. Wiesen die *p*-Phenylen verbrückten Verbindungen **22a** und **22b** noch einen Unterschied von zwei Ordnungen zwischen den Ratenkonstanten auf, so ist dies bei den Verbindungen **23a** und **23b** nicht mehr zu beobachten. Die Abnahme der strahlenden Ratenkonstanten ist vor allem auf die zusätzlichen Methoxysubstituenten zurückzuführen. Diese eröffnen zusätzliche nicht-strahlende Desaktivierungspfade wie zum Beispiel Rotationen.

Die Lumineszenzlebensdauern der Verbindungen nehmen mit der bathochrom verschobenen Emission in Dichlormethan zu. Davon ausgenommen ist die Verbindung **23a**. Anders als in Toluol weisen die *ortho*-cyanosubstituierten Verbindungen in Dichlormethan die längeren Lebensdauern auf. Sie betragen bis zu 9.44 ns (**23d**) (Tabelle 54). Die strahlenden

Ratenkonstanten nehmen um bis zu zwei Ordnungen ab, sodass die nicht-strahlenden Desaktivierungspfade überwiegen. Im Vergleich zu den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **22** haben die strahlenden Ratenkonstanten ebenfalls um eine Ordnung abgenommen. Die Einführung der Methoxysubstituenten wirkt sich damit nachteilig auf die Effizienz der Emission aus.

Tabelle 54: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **23** in Toluol und in Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / **ns**	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
23a	0.61	2.73	$2.23 \cdot 10^8$	$1.43 \cdot 10^8$
23b	0.60	2.67	$2.25 \cdot 10^8$	$1.50 \cdot 10^8$
23c	0.61	2.49	$2.45 \cdot 10^8$	$1.57 \cdot 10^8$
23d	0.23	2.02	$1.14 \cdot 10^8$	$3.81 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
23a	0.20	2.64	$7.58 \cdot 10^7$	$3.03 \cdot 10^8$
23b	0.32	4.76	$6.72 \cdot 10^7$	$1.43 \cdot 10^8$
23c	0.12	5.50	$2.87 \cdot 10^7$	$1.60 \cdot 10^8$
23d	0.09	9.44	$9.53 \cdot 10^6$	$9.64 \cdot 10^7$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.11.3.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Durch die Einführung des Methoxysubstituenten am Triphenylamin sollte die Donorstärke erhöht werden. Damit verbunden war das Ziel, den ΔE_{ST}-Wert zu minimieren. Im Hinblick auf mögliche TADF-Eigenschaften wurden Tieftemperaturmessungen der Verbindungen in Toluol vorgenommen, um den ΔE_{ST}-Wert abzuschätzen. Aus den onset-Werten der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 77 K konnte dieser ermittelt werden.[25] Die Spektren sind in Abbildung 155 dargestellt.

Abhängig von der Verbrückung weisen die Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften auf. Während die Fluoreszenz bei 77 K für die *para*-Phenylen-verbrückten Chromophore **23a** und **23b** hypsochrom zu der Fluoreszenz bei Raumtemperatur verschoben ist, weisen die *para*-Xylylen-verbrückten Chromophore **23c** und **23d** eine bathochrom verschobene Fluoreszenz bei 77 K auf. Darüber hinaus ist eine hypsochrom verschobene Schulter zu erkennen. In dem glasartigen Zustand werden Rotationen sowie Stoßprozesse minimiert, woraus das Emittieren von Licht mit höherer Energie resultiert.

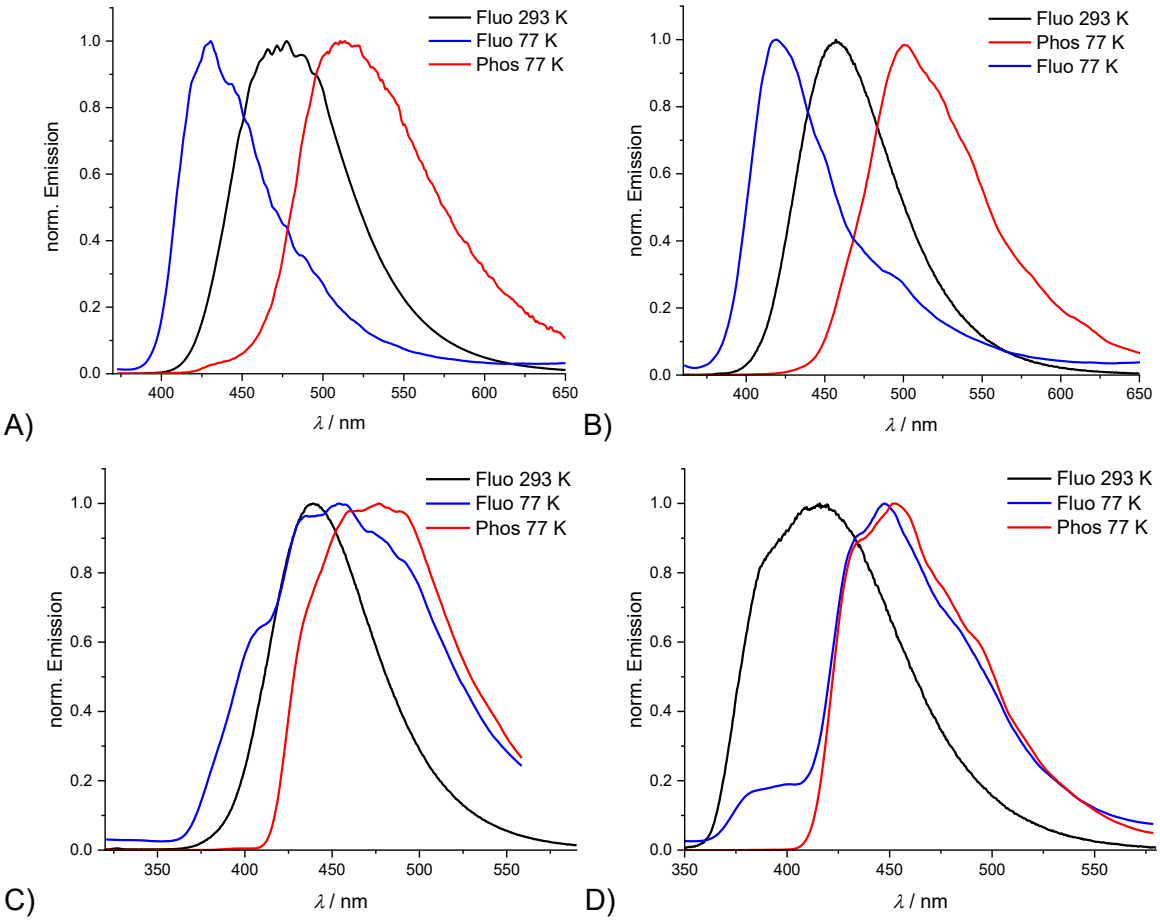


Abbildung 155: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **23** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

Die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz kann möglicherweise von einem anderen Konformer stammen. Die aus den Spektren geschätzten ΔE_{ST}-Werte liegen zwischen 0.40 und 0.43 eV (Tabelle 55). Damit zeigt sich auch anhand dieser Diphenylamino-Terphenyl Chromophore, dass durch Erhöhung der Donostärke, der ΔE_{ST}-Wert um bis zu 0.18 eV reduziert werden kann. Für die Verbindung **23d** kann zudem für das zweite Konformer ein sehr geringer ΔE_{ST}-Wert von 0.03 eV ermittelt werden. Dieses kann aufgrund des geringen Abstandes zwischen dem S_1- und T_1-Zustand möglicherweise TADF-Eigenschaften besitzen. Anders als bei den Verbindungen **22** ist kein Unterschied der ΔE_{ST}-Werte zwischen den *para*-Phenylen- und *para*-Xylylen-verbrückten Chromophoren zu erkennen, sofern die hypsochrom verschobene Fluoreszenz zur Ermittlung herangezogen wird. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Verdrillung des Chromophors bei schwächeren Donoren einen stärkeren Einfluss besitzt.

Tabelle 55: Abgeschätzte ΔE_{ST}-Werte der Verbindungen **23** in Toluol.

Verbindung	ΔE_{ST} / eV
23a	0.43
23b	0.45
23c	0.40
23d	0.43/0.03

3.11.4 Quantenchemische Betrachtung

Zum näheren Verständnis der elektronischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen mit der TD-DFT Methode durchgeführt. Zunächst wurde die Geometrie mittels des Funktionales cam-B3LYP[141] und dem Pople Basissatz 6-311G**[101] optimiert. Anschließend wurden die niedrigsten energetischen Übergänge mittels TD-DFT[102–106] Rechnungen unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums[109,108,107] (PCM) mit Toluol als Lösungsmittel berechnet. Dazu wurde die Kombination des cam-B3LYP Funktionales[141] und des Pople 6-311G** Basissatzes[101] verwendet. Dies stellt ebenfalls die Vergleichbarkeit zu den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **22** her. Die Berechnungen erfolgten auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen. Die längstwelligen Absorptionsbanden lassen sich gut reproduzieren (Tabelle 56). Sie werden vorwiegend durch HOMO-LUMO+X-Übergänge beschrieben.

Lediglich bei Verbindung **23a** ist zusätzlich noch der HOMO-LUMO-Übergang involviert, jedoch nur mit einem Anteil von 15 %. Der Anteil des HOMO-LUMO-Übergangs hat damit im Vergleich zu Verbindung **22a** stark abgenommen. Bei Verbindung **23b** trägt dieser nicht mehr zu der längstwelligen Absorptionsbande bei. Damit liegt für diese Verbindung ein ausgeprägter LE-Charakter vor. Für die Verbindung **23c** wird ein CT-Charakter festgestellt. Die Koeffizientendichte des HOMOs ist vollständig auf dem Triphenylamin lokalisiert, wohingegen die Koeffizientendichte des LUMO+1 und LUMO+3 sich über den Benzonitril-Akzeptor erstreckt. Ein LE- und CT-Charakter wird bei Verbindung **23d** beobachtet. Wobei letzterer deutlich schwächer ausgeprägt ist als bei Verbindung **23c**. Dies ist auf die stärkere Verdrillung durch die *ortho*-Substitution zurückzuführen. Die Oszillatorstärken dieser Verbindungen sind ebenfalls deutlich geringer als bei den Verbindungen **22**. Anhand der Differenzdichten ist der LE- bzw. CT-Charakter dieser Verbindungen eindeutig zu erkennen (Abbildung 156).

Die längstwelligen Absorptionsmaxima in Dichlormethan lassen sich gut reproduzieren (Tabelle 56). Die längstwelligen Banden werden vorwiegend durch HOMO-LUMO+X-Übergänge beschrieben. Für die Verbindung **23a** liegt vorwiegend zu 50 % ein LE-Charakter und zu 27 % ein CT-Charakter vor. Damit bleiben die Anteile ähnlich zu denen in Toluol. Die Verbindung **23b** besitzt weiterhin einen LE-Charakter. Auch die Verbindung **23c** weist mit dem dominierenden HOMO-LUMO+1-Übergang einen LE-Charakter auf. Die starke Verdrillung der Verbindung **23d** resultiert in einem gemischten LE/CT-Charakter, der durch den HOMO-LUMO+2-Übergang beschrieben wird. Der HOMO-LUMO+1-Übergang besitzt einen reinen CT-Charakter.

Tabelle 56: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **23** in Toluol (cam-B3LYP, 6-311++G**).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	**Oszillatorstärke *f***	**Dominierende Beiträge**
In Toluol				
23a	352	314	0.4231	HOMO→LUMO+1 (41 %)
				HOMO→LUMO+3 (17 %)
				HOMO→LUMO (15 %)
		313	0.7347	HOMO→LUMO (32 %)
				HOMO→LUMO+4 (24 %)
				HOMO→LUMO+1 (18 %)
	290	277	0.3388	HOMO→LUMO+11 (37 %)
				HOMO→LUMO+9 (19 %)
				HOMO→LUMO+13 (16 %)
23b	345	314	0.0598	HOMO→LUMO+2 (67 %)
				HOMO→LUMO+3 (14 %)
	296	308	0.9158	HOMO→LUMO (29 %)
				HOMO→LUMO+1 (21 %)
				HOMO→LUMO+7 (18 %)
23c	297	315	0.0550	HOMO→LUMO+1 (60 %)
				HOMO→LUMO+3 (22 %)
		290	0.6822	HOMO→LUMO+7 (42 %)
				HOMO→LUMO+8 (20 %)
				HOMO→LUMO+9 (10 %)
23d	304	315	0.0538	HOMO→LUMO+2 (67 %)
				HOMO→LUMO+3 (13 %)
		290	0.5814	HOMO→LUMO+8 (30 %)
				HOMO→LUMO+9 (27 %)
				HOMO→LUMO+7 (13 %)
In Dichlormethan				
23a	348	313	0.7174	HOMO → LUMO (27 %)
				HOMO → LUMO+1 (34 %)
				HOMO → LUMO+3 (16 %)
		311	0.4923	HOMO → LUMO (20 %)
				HOMO → LUMO+1 (40 %)
				HOMO → LUMO+3 (16 %)
	285	276	0.3269	HOMO → LUMO+6 (9 %)
				HOMO → LUMO+8 (27 %)
				HOMO → LUMO+10 (38 %)
23b	336	312	0.0542	HOMO → LUMO+2 (80 %)
				HOMO → LUMO+3 (9 %)
	296	305	0.9501	HOMO → LUMO (29 %)
				HOMO → LUMO+1 (24 %)
23c	296	314	0.0505	HOMO → LUMO+1 (81 %)
		290	0.6862	HOMO → LUMO+5 (21 %)

				HOMO → LUMO+7 (34 %)
23d	302	314	0.0506	HOMO → LUMO+1 (19 %)
				HOMO → LUMO+2 (63 %)
		289	0.5767	HOMO → LUMO+5 (23 %)
				HOMO → LUMO+6 (12 %)
				HOMO → LUMO+7 (32 %)

Die HOMOs wurden durch die Methoxy-Substitution des Triphenylamins im Vergleich zu den Verbindungen **22** energetisch angehoben. Sie liegen zwischen -6.322 (**23a**) und -6.255 eV (**23d**). Die energetische Lage der LUMOs ist hingegen nahezu unverändert. Auch bei den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **23** weist die Verbindung **23a** mit 5.500 eV den geringsten Abstand zwischen den Grenzorbitalen auf. Dies spiegelt sich ebenso in den photophysikalischen Messungen wider.

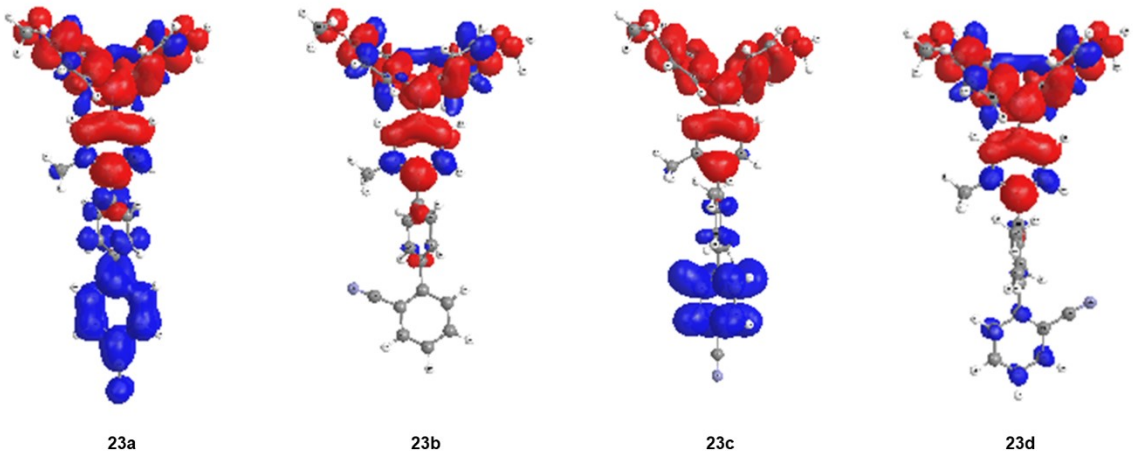


Abbildung 156: Differenzplots der längstwelligen Absorptionsbanden der Verbindungen **23** in Toluol. Ein Verlust an Koeffizientendichte ist rot, eine Zunahme blau dargestellt. (Isoflächenwert 0.04 a.u.)

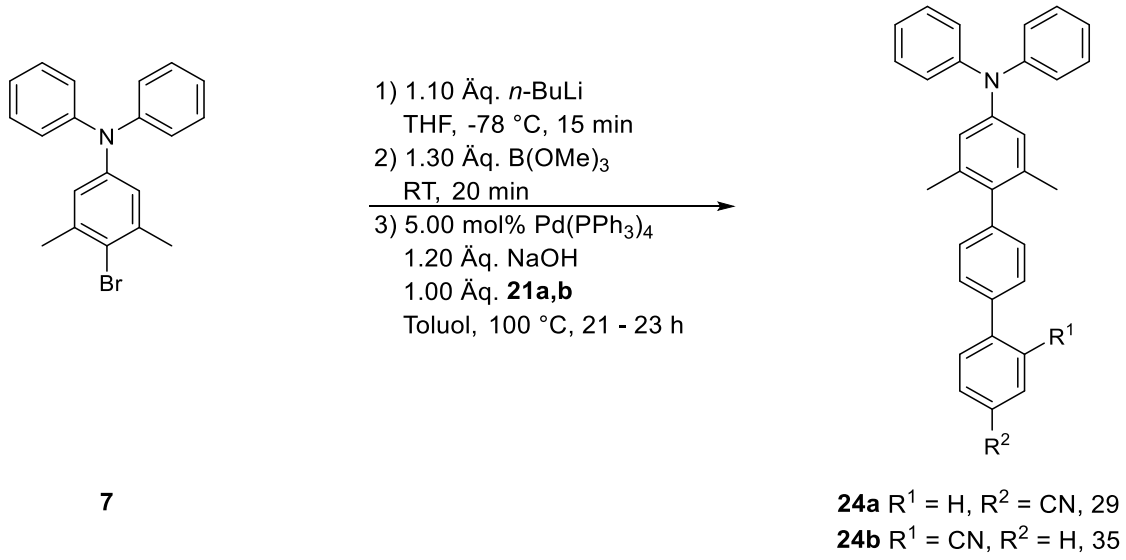
3.11.5 Fazit

Die strukturell veränderten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23** lassen sich in guten Ausbeuten über die BLEBS-Sequenz darstellen. Ihre photophysikalischen Eigenschaften wurden im Festkörper, in einem 1wt% PMMA-Film und in Lösung untersucht. Alle Verbindungen weisen eine blaue bis himmelblaue Emission im Festkörper auf, die durch eine Einbettung in die Matrix bathochrom verschoben wird. Wie bei den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **22** ist die Emission der *para*-cyanosubstituierten Verbindungen bathochrom gegenüber der Emission ihrer *ortho*-cyanosubstituierten Analoga verschoben. Darüber hinaus weisen die Verbindungen **23a** und **23c** sehr lange Lumineszenzlebensdauern auf. Daher ist das Vorliegen von Excimeren dieser Verbindungen sehr wahrscheinlich. Die geringen Quantenausbeuten im Festkörper von 0.16 und 0.07 bekräftigen diese Annahme. Während die Absorption unabhängig von der Lösungsmittelpolarität ist, zeigen die Verbindungen eine positive Emissionssolvatochromie. Es können *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 16300 cm^{-1} erreicht werden. Aufgrund des stärkeren Donors sind die Emissionen bathochrom gegenüber den Verbindungen **22** verschoben. Zudem führt die Einführung des Methoxysubstituenten zu einer Bandenverbreiterung sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln. Ein positiver Effekt konnte hinsichtlich der ΔE_{ST}-Werte erreicht werden. Diese konnten im Vergleich zu den Verbindungen **22** deutlich gesenkt werden und betragen etwa 0.4 eV. Die photophysikalischen Eigenschaften konnten zudem durch TD-DFT-Rechnungen gestützt werden. Die längstwelligen Absorptionsmaxima werden überwiegend durch HOMO-LUMO+X-Übergänge beschrieben. Die Verbindung **23a** besitzt wie die Verbindung **22a** einen gemischten LE/CT-Charakter. Außerdem ist zu erkennen, dass die ligierende *para*-Phenylenbrücke in die elektronischen Übergänge involviert ist, jedoch deutlich schwächer als bei der Verbindung **22a**.

3.12 Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore III

3.12.1 Synthese

Die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore zeigten in jeder Modifizierung interessante photophysikalische Eigenschaften. Daher wurde eine dritte Serie der Chromophore mit dem sterisch anspruchsvolleren Triphenylamin **7** dargestellt. Die Reaktionsbedingungen wurden entsprechend der sterischen Hinderung ausgewählt (Schema 28). Da der sterische Anspruch des Triphenylamins bereits sehr groß ist, wurden lediglich die *para*-Phenylen-verbrückten Verbindungen dargestellt.



7

24a R^1 = H, R^2 = CN, 29 %
24b R^1 = CN, R^2 = H, 35 %

Schema 28: BLEBS-Sequenz zur Darstellung der Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **24**.

Die Verbindungen wurden in moderaten Ausbeuten als farbloser Feststoff erhalten. Dabei ist bezüglich der Ausbeute kein Unterschied zwischen den Verbindungen zu erkennen, da das Substitutionsmuster des Akzeptors keinen Einfluss auf die C-C-Bindungsknüpfung hat.

3.12.2 Strukturaufklärung

Die Struktur der Verbindung **24a** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die farblose, plättchenförmige Verbindung kristallisiert konformationsmäßig verdreht in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur zeigt, dass das Molekül eine verdrehte Konformation annimmt, bei der der Benzonitrilteil um einen Winkel von 43.55 ° gegen den Phenylenring gedreht ist. Dieser ist wiederum um 74.02 ° gegen den Xylylteil gedreht. Die Ebenen des Benzonitrils und des Xylylrings nehmen einen Winkel von 30.44 ° ein. Durch die zusätzliche Methylgruppe am Triphenylamin wird der sterische Anspruch erhöht, was in einer starken Verdrillung des Chromophors resultiert. Im Vergleich zu der Verbindung **22a** verstärkt sich die Verdrillung um 23 °. Eine stärkere Separation der Grenzorbitale ist dementsprechend zu erwarten und benötigt nicht zwingend sterisch anspruchsvollere Gruppen wie *tert*-Butyl oder Isopropyl.

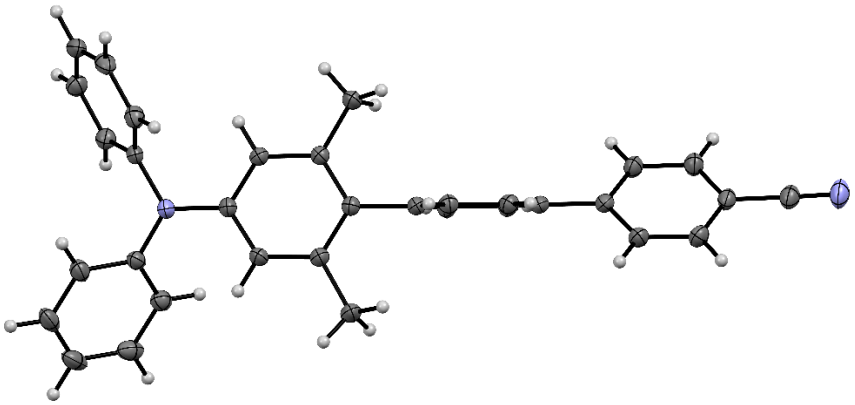


Abbildung 157: Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **24a**.

3.12.3 Photophysikalische Eigenschaften

3.12.3.1 Festkörperemission

Die Verbindungen **24** fluoreszieren unter Bestrahlung mit UV-Licht. Zur genaueren Untersuchung wurden ihre Emissionsspektren im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film aufgenommen (Abbildung 158).

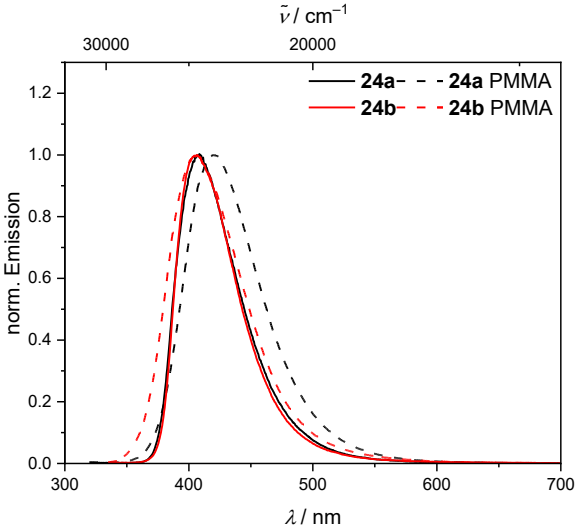


Abbildung 158: Emissionsspektren der Verbindungen **24** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film (T = 293 K).

Wie bei den zuvor dargestellten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **22** und **23** liegt für jede Verbindung ein Emissionsmaximum bei 409 bzw. 407 nm vor. Die Quantenausbeuten sind moderat und betragen 0.34 bwz. 0.29 für die Verbindung **24b**. Aufgrund der stärkeren Verdrillung durch die *ortho*-Cyanosubstitution ist die Quantenausbeute für diese Verbindung geringer. Die Emissionsbanden sind mit 3376 bzw. 3266 cm^{-1} recht schmal, sodass die Emission in einem klaren Farbeindruck resultiert (Tabelle 57). Dieser wird qualitativ durch die CIE-Koordinaten als tiefblau beschrieben (Abbildung 159). Beide Verbindungen liegen sehr nah am Standardblaupunkt der EBU.[96] Da die Chromophore als potentielle OLED-Emitter interessant sind, wurden sie in eine PMMA-Matrix eingebettet. Die Einbettung beeinflusst die Emission der Chromophore in diesem Fall nicht maßgeblich. Die Emission der Verbindung **24a** wird zu 419 nm verschoben, wohingegen die Emission der Verbindung **24b** unverändert bleibt (Abbildung 158). Die Quantenausbeuten erhöhen sich auf 0.49 bzw. 0.38. Durch die Rigidisierung werden nicht-strahlende Desaktivierungspfade minimiert. Für beide Verbindungen verbreitern sich die Emissionsbanden auf 3856 bzw. 4078 cm^{-1}. Dies hat auf den Farbeindruck jedoch keinen besonderen Einfluss. Die tiefblauen Emissionen liegen weiterhin sehr nah am Standardblaupunkt. Besonders hervorzuheben ist die Verbindung **24a**, welche die Anforderung an die Koordinaten erfüllt.

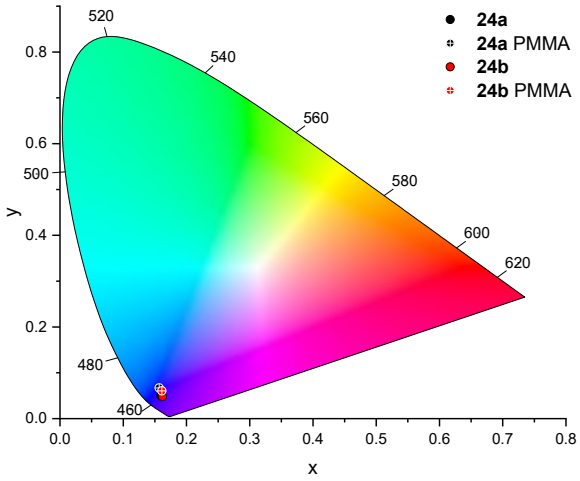


Abbildung 159: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **24** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film.

Tabelle 57: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **24** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film.

Verbindung	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
Im Festkörper			
24a	409 (0.34)	3376 (0.42)	0.160, 0.050
24b	407 (0.29)	3266 (0.40)	0.162, 0.049
Im PMMA-Film			
24a	419 (0.49)	3856 (0.48)	0.157, 0.067
24b	407 (0.38)	4078 (0.51)	0.161, 0.061

Die Lumineszenzlebensdauern geben einen weiteren Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften. Sie wurden sowohl im Festkörper als auch in einem 1wt% PMMA-Film ermittelt (Abbildung 160).

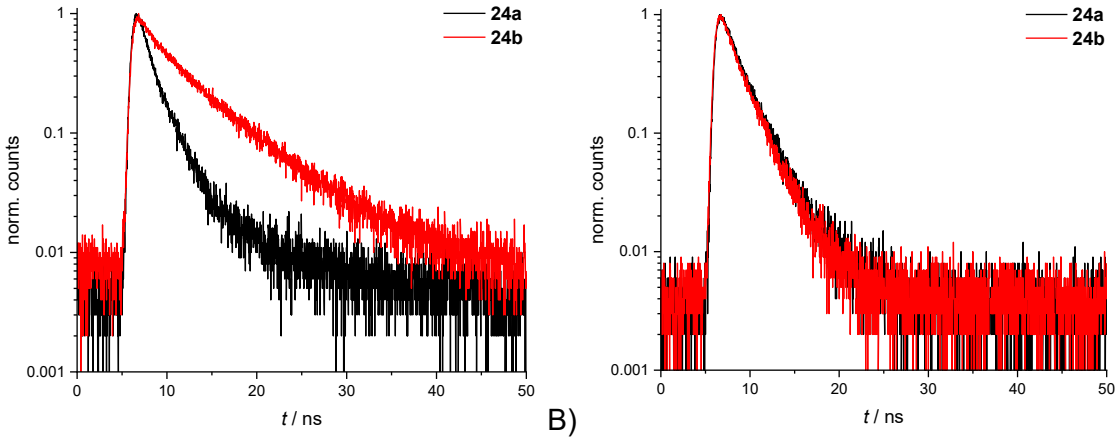


Abbildung 160: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **24**. A) Im Festkörper. B) In einem 1wt% PMMA-Film.

Die Lebensdauern der Verbindungen **24** im Festkörper liegen im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore und betragen 2.26 (**24a**) und 5.80 ns (**24b**), wobei die *ortho*-cyanosubstituierte Verbindung eine mehr als doppelt so lange Lebensdauer aufweist (Tabelle 58). Die strahlenden Ratenkonstanten beider Verbindungen sind hoch und liegen in der Größenordnung von 10^7 bzw. 10^8 s^{-1}. Für die Verbindung **24a** sind beide Ratenkonstanten kompetitiv in derselben Ordnung, jedoch ist k_{nr} fast doppelt so groß wie k_r. Die Ratenkonstanten der Verbindung **24b** unterscheiden sich um eine Ordnung. Der angeregte Zustand wird daher bei beiden Verbindugen bevorzugt über nicht-strahlende Pfade deaktiviert.

In die PMMA-Matrix eingebettet werden die Lebensdauern beider Verbindungen einander angeglichen. Sie betragen 2.30 (**24a**) bzw. 2.09 ns (**24b**). Damit ist besonders die Lebensdauer der Verbindung **24b** deutlich verkürzt worden. Einhergehend mit der höheren Quantenausbeute beider Verbindungen, nehmen die strahlenden Ratenkonstanten um bis zu eine Größenordnung zu. Für die Verbindung **24a** sind k_r und k_{nr} weiterhin kompetitiv in derselben Ordnung, deren Differenz ist jedoch sehr gering. Auch die Ratenkonstanten der Verbindung **24b** sind kompetitiv in derselben Ordnung. Die nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} beträgt dennoch mehr als das anderthalbfache von k_r (Tabelle 58). Auch in einem PMMA-Film überwiegt daher die nicht-strahlende Desaktivierung.

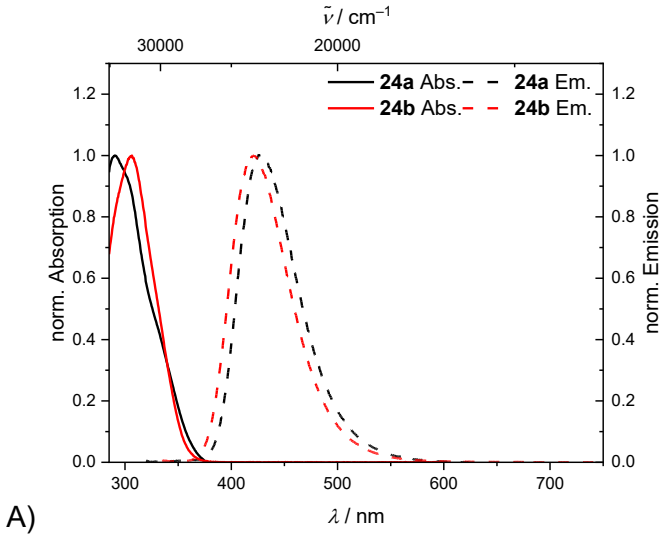
Tabelle 58: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **24** im Festkörper und in einem 1wt% PMMA-Film.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
Im Festkörper				
24a	0.34	2.26	$1.50 \cdot 10^8$	$2.92 \cdot 10^8$
24b	0.29	5.80	$5.00 \cdot 10^7$	$1.22 \cdot 10^8$
Im PMMA-Film				
24a	0.49	2.30	$2.13 \cdot 10^8$	$2.22 \cdot 10^8$
24b	0.38	2.09	$1.77 \cdot 10^8$	$3.01 \cdot 10^8$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.12.3.2 Emission in Lösung

Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **24** wurden außerdem in Lösung untersucht. Dazu wurden die UV/Vis- und Emissionsspektren in Toluol und Dichlormethan aufgenommen (Abbildung 161). In Toluol weist jede Verbindung ein klares Absorptionsmaximum bei 201 (**24a**) bzw. 306 nm (**24b**) auf. Die Extinktionskoeffizienten ε betragen 37100 bzw. 27100 M^{-1} cm^{-1} (Tabelle 59). Damit bestätigt sich der Trend, dass die *para*-Cyanosubstitution zu einer bathochrom verschobenen Absorption führt. Dies konnte bereits bei den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **22** und **23** beobachet werden.



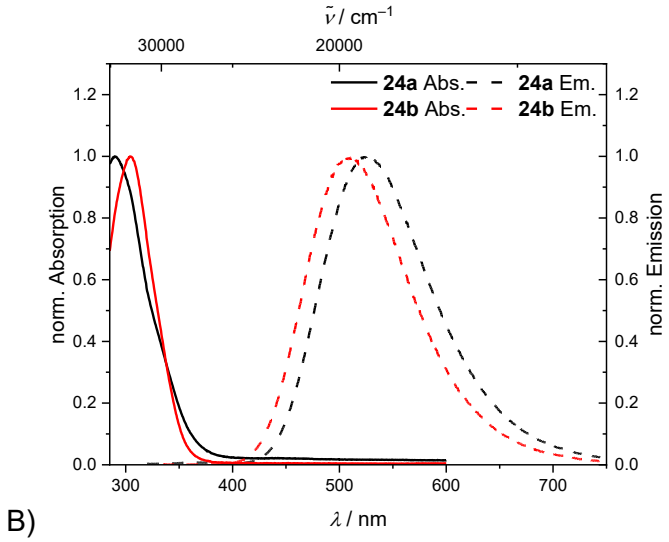
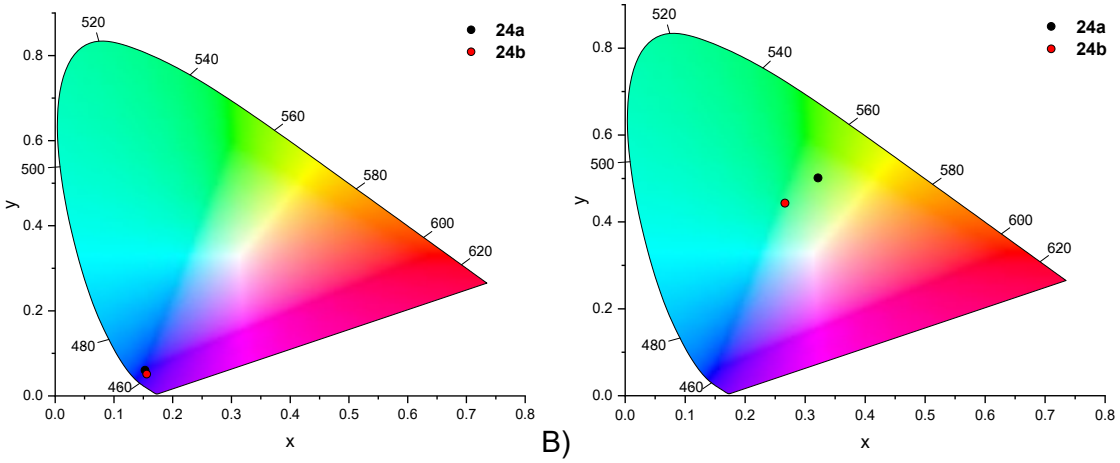


Abbildung 161: UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindungen **24**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan. $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$, c(**24**) = 10^{-5} – 10^{-6} M , T = 293 K.

Beide Verbindungen besitzen zudem ein Emissionsmaximum bei 428 (**24a**) bzw. 420 nm (**24b**). Die Emission der *para*-cyanosubstituierten Verbindung **24a** ist wie erwartet bathochrom zu der *ortho*-cyanosubstituierten Verbindung **24b** verschoben. Es können große *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 11000 cm^{-1} erzielt werden (Tabelle 59). Beide Verbindungen weisen gute Quantenausbeuten von 0.78 bzw. 0.75 auf. Die Emissionsbanden sind außerdem mit 3370 und 3498 cm^{-1} als FWHM-Wert relativ schmal, sodass ein recht klarer Farbeindruck erzielt werden kann. Qualitativ wird der Farbeindruck durch die CIE Koordinaten als tiefblau beschrieben (Tabelle 59). Beide Verbindungen erfüllen die Anforderungen der Koordinaten des Standardblaupunktes. Das macht sie sehr interessant für die Anwendung in OLEDs. Die Lumineszenzlebensdauern in Toluol wurden für beide Verbindungen aus den monoexponentiellen Abklingkurven ermittelt. Sie betragen 2 ns und sind damit im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore. Auch das Substitutionsmuster scheint keinen Einfluss auf diese zu haben.

In Dichlormethan weisen die Verbindungen ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei 290 bzw. 305 nm auf. Damit sind die Absorptionsspektren unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, sodass ein unpolarer Grundzustand der Chromophore **24** angenommen werden kann. Die Extinktionskoeffizienten ε betragen 50800 bzw. 32000 M^{-1} cm^{-1} und sind damit deutlich höher als in Toluol. Im Gegensatz zu den Absorptionen sind die Emissionen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bathochrom verschoben. Beide Verbindungen besitzen Emissionsmaxima bei 523 bzw. 511 nm. Daraus resultieren *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 15400 cm^{-1} (Tabelle 59). Auch in Dichlormethan bestätigt sich die Beobachtung, dass die Emission der *para*-cyanosubstituierten Verbindung stets bathochrom zu ihrem *ortho*-cyanosubstituierten Analogon zu beobachten ist. Die Quantenausbeuten nehmen im Vergleich zu Toluol ab. Sie betragen dennoch 0.54 bzw. 0.52. In Dichlormethan verschieben sich die zuvor tiefblauen Farbeindrücke in den grünlichen Bereich (Abbildung 162B). Damit geht außerdem eine Verbreiterung der Emissionsbanden auf über 4000 cm^{-1} einher. Dies ist indikativ für einen CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes. Mit zunehmender bathochromer Verschiebung nimmt auch die Lebensdauer beider Verbindungen zu, wie es den Erwartungen entspricht.



A) B)

Abbildung 162: CIE-Diagramm der Emission der Verbindungen **24**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Tabelle 59: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **24** in Toluol und Dichlormethan.

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$ **/ nm** (ε **/ M^{-1} cm^{-1}**)	λ_{em} **/ nm** (Φ_{PL})	***Stokes*-Verschiebung** $\Delta\tilde{\nu}$ **/ cm^{-1}**	**FWHM / cm^{-1} (eV)**	**CIE 1931**
In Toluol					
24a	291 (37100)	428 (0.78)	11000	3370 (0.42)	0.153, 0.061
24b	306 (27100)	420 (0.75)	8900	3498 (0.43)	0.156, 0.051
In Dichlormethan					
24a	290 (50800)	523 (0.54)	15400	4151 (0.51)	0.321, 0.501
24b	305 (32000)	511 (0.52)	13200	4239 (0.52)	0.266, 0.443

Die Lumineszenzlebensdauern wurden zudem in Lösung untersucht. Für beide Verbindugen liegen sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan monoexponentielle Abklingkurven vor (Abbildung 163).

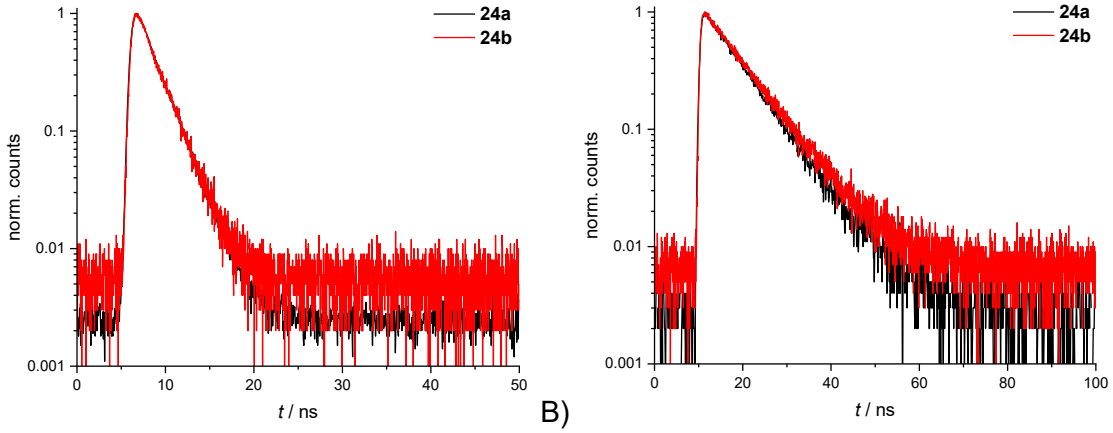


Abbildung 163: Abklingkurven der Emission der Verbindungen **24**. A) In Toluol. B) In Dichlormethan.

Die ermittelten Lebensdauern in Toluol betragen für beide Verbindungen um die 2 ns und liegen im zu erwartenden Bereich für organische Chromophore.[85] Damit hat die Verdrillung des Chromophors keinen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer in Lösung. Unter Zuhilfenahme der Quantenausbeute wurde die strahlende k_r und nicht-strahlende Ratenkonstante k_{nr} berechnet (Tabelle 60). Die strahlende Ratenkonstante k_r ist sowohl für die Verbindung **24a** als auch die Verbindung **24b** sehr hoch (10^8 s^{-1}). Die nicht-strahlende Ratenkonstante ist kompetitiv in derselben Ordnung, beträgt jedoch in etwa nur ein Drittel von k_r. Damit werden die angeregten Zustände dieser Verbindungen in Toluol bevorzugt über strahlende Desaktivierungspfade depopuliert.

In Dichlormethan weisen beide Verbindungen längere Lumineszenzlebensdauern auf. Dies geht mit der bathochromen Verschiebung der Emissionen einher. Die Lebensdauern betragen 7.80 (**24a**) bzw. 8.41 (**24b**) ns. Beide Verbindungen erzielen zudem ähnliche Quantenausbeuten, was ebenso in sehr ähnlichen Ratenkonstanten resultiert (Tabelle 60). Im Vergleich zu Toluol nimmt die strahlende Ratenkonstante k_r um eine Ordnung ab. Mit 10^7 s^{-1} ist k_r für beide Verbindungen weiterhin hoch. Die nicht-strahlende Ratenkonstante ist wiederum kompetitiv in derselben Ordnung. Ihre Differenz zu k_r ist in Dichlormethan deutlich geringer, sodass beide Ratenkonstanten nahezu gleich groß sind. Die strahlende Desaktivierung ist daher nur leicht bevorzugt.

Tabelle 60: Lebensdauern, strahlende und nicht-strahlende Ratenkonstanten der Verbindungen **24** in Toluol und in Dichlormethan.

Verbindung	Φ_{PL}	τ / ns	k_r / s^{-1} [a]	k_{nr} / s^{-1} [b]
In Toluol				
24a	0.78	2.05	$3.80 \cdot 10^8$	$1.07 \cdot 10^8$
24b	0.75	2.00	$3.75 \cdot 10^8$	$1.25 \cdot 10^8$
In Dichlormethan				
24a	0.54	7.80	$6.92 \cdot 10^7$	$5.90 \cdot 10^7$
24b	0.52	8.41	$6.18 \cdot 10^7$	$5.71 \cdot 10^7$

[a] $k_r = \frac{\phi}{\tau}$. [b] $k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau}$

3.12.3.3 Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften

Durch Erhöhen des sterischen Anspruchs des Donors, sollte eine stärkere Verdillung des Chromophors und damit verbunden eine Minimierung des ΔE_{ST}-Wertes erzielt werden. Um dies zu überprüfen wurden zur Abschätzung des Wertes die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei 77 K aufgenommen (Abbildung 164). Die Differenz der onset-Werte entspricht dem abgeschätzten ΔE_{ST}-Wert.[25] Auch bei den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **24** ist eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz bei 77 K zu beobachten. Dies ist auf die Minimierung von Rotationen und Stoßprozessen zurückzuführen.[25,82] Dementsprechend erfolgt die Emission von Licht höherer Energie. Demgegenüber steht die Phosphoreszenz, die bathochrom zu der Fluoreszenz bei 293 K verschoben ist. Die aus den Spektren ermittelten ΔE_{ST}-Werte betragen für die Verbindungen 0.56 eV (**24a**) und 0.43 eV (**24b**). Damit konnte im Vergleich zu den Verbindungen **22a** (0.61 eV) und **22b** (0.61 eV) eine große Reduzierung erreicht werden. Bei den Verbindungen **24** ist auch ein klarer Substituenteneffekt zu erkennen. Der Wert der *ortho*-cyanosubstituierten Verbindung **24b** ist deutlich geringer. Das spricht dafür, dass eine stärkere Verdrillung des Akzeptors sich effektiv auf den ΔE_{ST}-Wert auswirkt. In Anbetracht dessen, wären auch die *para*-Xylylen-verbrückten Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore interessant. Bei diesen wäre eine noch stärkere Reduktion des ΔE_{ST}-Wertes anzunehmen.

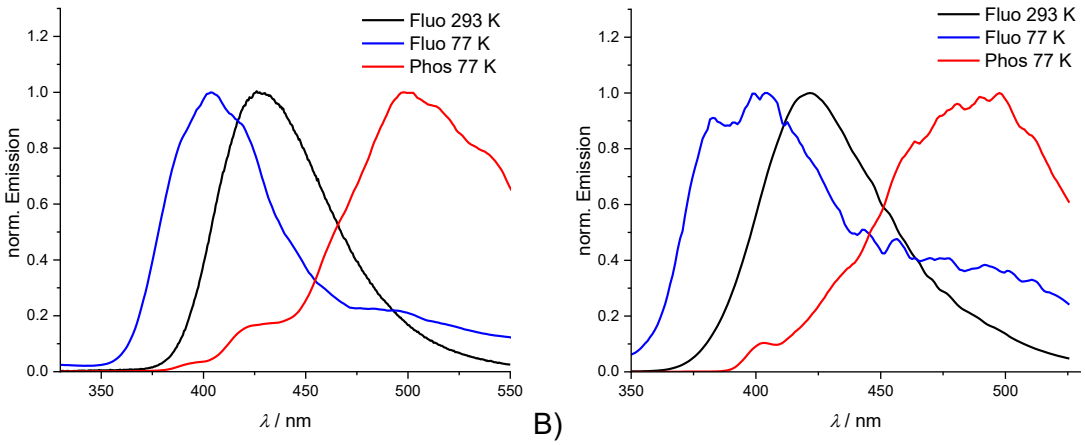


Abbildung 164: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **24** in Toluol bei 293 K und 77 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max,abs}$.

3.12.4 Quantenchemische Betrachtung

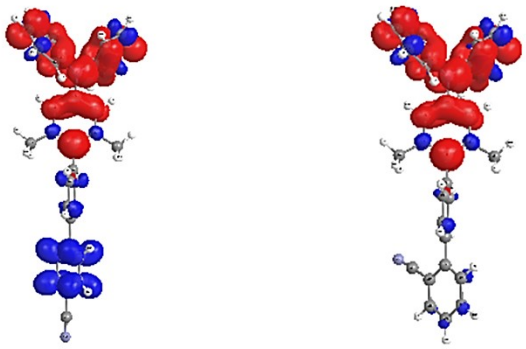
Die elektronischen Eigenschaften sollten zudem durch quantenchemische Rechnungen untermauert werden. Dazu wurde zunächst die Geometrie mittels des Funktionales cam-B3LYP[141] und dem Pople Basissatz 6-311++G**[101] in Lösung unter Anwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums[109,108,107] (PCM) optimiert. Auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen erfolgten anschließend TD-DFT[106,105,104,103,102] Rechnungen ebenfalls unter Verwendung des cam-B3LYP Funktionales[141] und des Basissatzes 6-311++G**.[101]

Die längstwelligen Absorptionsmaxima lassen sich gut reproduzieren. Die Banden werden für beide Verbindungen als HOMO-LUMO+X-Übergänge beschrieben. Für die Verbindung **24a** liegt anhand der involvierten Orbitale zu 36 % ein LE-Charakter vor, der vollständig auf dem Triphenylamin lokalisiert ist (Tabelle 61). Die HOMO-LUMO+2- und HOMO-LUMO+1-Übergänge beschreiben hingegen den Ladungstransfer von dem Triphenylamin Donor auf den Benzonitril Akzeptor. Damit liegt insgesamt zu 42 % ein CT-Charakter für diese Verbindung vor. Dies weist Paralleln zu den Diphenylamino-Terphenyl Chromophoren **22** auf, für die ein HLCT-Charakter ermittelt wurde. Bei Betrachtung der Übergänge für die Verbindung **24b** kann zu 73 % ein LE-Charakter festgestellt werden, der auf dem Triphenylamin lokalisiert ist. Die Verschiebung der Koeffizientendichte kann anhand der Differenzplots gut verdeutlicht werden (Abbildung 165). Außerdem ist eine stärkere Verdrillung dieses Chromophors zu erkennen. Daraus resultiert ein geringer Überlapp der Grenzorbitale. Dieser spiegelt sich ebenfalls in dem experimentell bestimmten $\Delta E_{S_1-T_1}$-Wert wider.

Die Absorptionsmaxima in Dichlormethan lassen sich sehr gut reproduzieren. Für die Verbindung **24a** wird das längstwellige Absorptionsmaximum durch den HOMO-LUMO+1-Übergang beschrieben. Damit liegt zu 56 % ein gemischter LE/CT-Charakter vor, der vorallem auf dem Triphenylamin und nur zu geringen Anteilen auf dem Benzonitril lokalisiert ist. Die weiteren Übergänge weisen einen CT-Charakter auf. Für die Verbindung **24b** liegt zu 81 % ein LE-Charakter vor. Die Koeffizientendichte befindet sich vollständig auf dem Triphenylamin. Dies entspricht den Ergebnissen in Toluol.

Tabelle 61: Ausgewählte experimentelle Absorptionsbanden und TD-DFT berechnete Absorptionsmaxima der Verbindungen **24** in Toluol (cam-B3LYP, 6-311++G**).

Verbindung	$\lambda_{max,abs}$	$\lambda_{max,ber}$	**Oszillatorstärke *f***	**Dominierende Beiträge**
In Toluol				
24a	291	294	0.0292	HOMO → LUMO+3 (36 %) HOMO → LUMO+2 (28 %) HOMO → LUMO+1 (14 %)
24b	306	295	0.0292	HOMO → LUMO+2 (40 %) HOMO → LUMO+3 (33 %)
In Dichlormethan				
24a	290	294	0.0281	HOMO → LUMO+1 (56 %) HOMO → LUMO+2 (15 %) HOMO → LUMO+3 (11 %)
24b	305	294	0.0282	HOMO → LUMO+2 (71 %) HOMO → LUMO+3 (10 %)



24a 24b

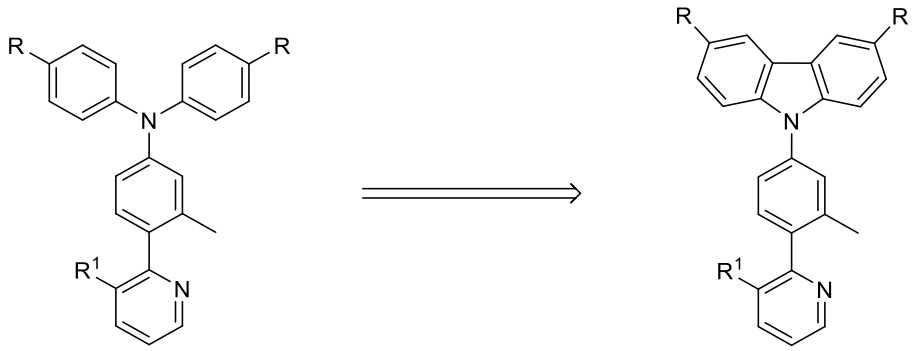
Abbildung 165: Differenzplot der Verbindungen **24** für das längstwellige Absorptionsmaximum. Ein Verlust an Koeffizientendichte ist rot, eine Zunahme blau dargestellt. (Isoflächenwert 0.04 a.u.)

3.12.5 Fazit

Die sterisch anspruchsvolleren Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **24** lassen sich mit den etablierten Reaktionsbedingungen der BLEBS-Sequenz in moderaten Ausbeuten darstellen. Ihre photophysikalischen Eigenschaften wurden im Festkörper, in einem 1wt% PMMA-Film und in Lösung untersucht. Im Festkörper weisen beide Verbindungen eine tiefblaue Emission auf, deren CIE-Koordinaten besonders nah am Standardblaupunkt der EBU liegen. Durch die Einbettung in eine PMMA-Matrix wird die Emission der Chromophore nicht beeinflusst. Die Absorptionseigenschaften in Lösung sind unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Anders als die Verbindungen **22a** und **22b** besitzen diese *para*-Phenylen-verbrückten Chromophore nur noch ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum. Zudem weisen sie eine positive Emissionssolvatochromie mit *Stokes*-Verschiebungen von bis zu 15400 cm^{-1} auf. Der Trend der bathochrom verschobenen Emission der *para*-cyanosubstituierten Verbindung zu dem *ortho*-cyanosubstituierten Analogon bestätigt sich auch bei den Diphenylamino-Terphenyl-Chromophoren **24**. In unpolaren Lösungen liegen tiefblaue Farbeindrücke vor, die weiterhin die Anforderungen des Standardblaupunktes erfüllen. Experimentell wurde ein CT-Charakter des ersten angeregten Zustandes festgestellt, welcher sich in der bathochromen Verschiebung und einer Bandenverbreiterung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität widerspiegelt. Die angestrebte Minimierung des ΔE_{ST}-Wertes wurde erfolgreich erzielt. Dabei ist vorallem eine doppelte Verdrillung durch eine *ortho*-Substitution zielführend. Die photophysikalischen Eigenschaften konnten zudem durch TD-DFT-Rechnungen gestützt werden. Die Verbindung **24a** weist Parallelen zu Verbindung **22a** auf. Sie besitzt zu 42 % einen CT- und zu 36 % einen LE-Charakter. Damit sind HLCT-Eigenschaften naheliegend.

4 Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Modifikation sowohl des Donors als auch des Akzeptors der ΔE_{ST}-Wert verringert werden kann. Die dargestellten Donor-Akzeptor-Konjugate können weiterhin modifiziert werden, um eine weitere Verringerung des ΔE_{ST}-Wertes zu erzielen. Eine Möglichkeit stellt eine Rigidisierung dar. Die Triphenylamin-Donoren könnten beispielsweise durch entsprechend substituierte Carbazole substituiert werden (Schema 29). Dies wäre ebenso mit einer Erhöhung der Donorstärke verbunden und würde sich positiv auf den ΔE_{ST}-Wert auswirken. Außerdem wäre eine Erhöhung der Quantenausbeute durch die Verminderung nicht-strahlender Übergänge zu erwarten.



Schema 29: Modifikation der bisher dargestellten Donor-Akzeptor-Konjugate mit einem rigidem Donor.

Da sich vor allem die Phenyl(pyridinyl)methanon-Akzeptoren als vielversprechend hinsichtlich möglicher TADF-Eigenschaften erwiesen haben, sollten diese Konjugate noch genauer untersucht werden. Zum einen wären DFT/MRCI Rechnungen von Interesse, um strahlende Ratenkonstanten oder auch Ratenkonstanten bezüglich des (reversen) Intersystem Crossing zu erhalten. Außerdem sollten die TADF-Eigenschaften durch weitere photophysikalische Messungen in Lösung, wie z.B. durch eine Laser-Power Studie belegt werden. Das Donor-Akzeptor-Konjugat **18b** eignet sich zudem aufgrund der sehr guten Quantenausbeute für die Testung in einem OLED Device. Da beide Verbindungen **18** keine tiefblaue Emission aufweisen, könnten die Akzeptoren hinsichtlich elektronenschiebender Substituenten erweitert werden. Auch der Austausch des Phenylrings gegen ein (Di)Azin wäre denkbar (Abbildung 166).

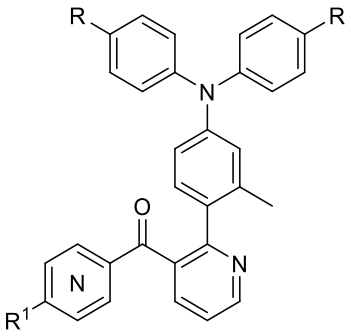
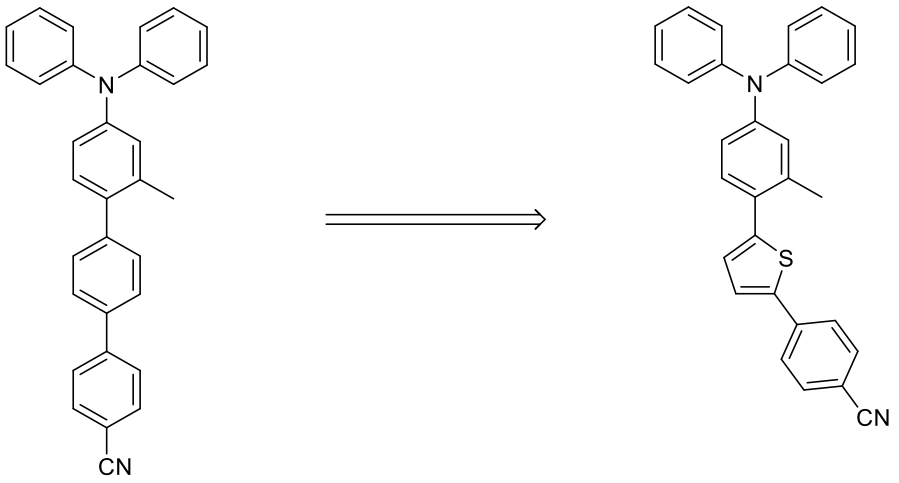


Abbildung 166: Mögliche Weiterentwicklung der Donor-Akzeptor-Konjugate **18**.

Eine weitere photophysikalische Charakterisierung hinsichtlich der TADF-Eigenschaften der Triphenylamin-Acridin-Chromophore **20** sollte ebenfalls erfolgen. Auch für diese Verbindungen wären DFT/MRC-Rechnungen in Kooperation mit dem Graduiertenkolleg sinnvoll.

Die Charakterisierung des HLCT-Emitters **22a** zeigte, dass die *para*-Phenylenbrücke vollständig in die elektronischen Übergänge involviert ist. Diese Verbrückung kann daher genutzt werden, um eine elektronische Feinabstimmung durchzuführen (Schema 30). Durch die Einführung eines Schweratoms könnte die Spin-Bahn-Kopplung zwischen den beteiligten Zuständen verstärkt werden. Dies resultiere dann in einer höheren Ratenkonstante für das reverse Intersystem Crossing und einer höheren IQE. Diese Modifikationen könnten auch auf die Diphenylamino-Terphenyl-Chromophore **23** und **24** angewendet werden. Die Verbindung **24a** könnte außerdem quantenchemisch genauer auf mögliche HLCT-Eigenschaften untersucht werden.



Schema 30: Mögliche Feinjustierung der elektronischen Eigenschaften des HLCT-Emitters **22a**.

5 Experimenteller Teil

5.1 Angaben zur Analytik

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen in ausgeheizten *Schlenk*-Rohren durchgeführt. Dabei wurde die Spritzen- und Septumtechnik angewendet. Die Lösungsmittel kamen nach Trocknung mit der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma *MBraun* GmbH zum Einsatz oder wurden den Vorschriften entsprechend getrocknet.

Die Reaktionstemperatur wurde mit vorgeheizten Silikonölbädern oder Kühlbädern (Trockeneis/Aceton für –78 °C) eingestellt.

Die Produkte wurden säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde das Rohprodukt auf Kieselgel (Celite® 545, Korngröße 0.02 – 0.1 mm) adsorbiert. Die Trennung erfolgte an Kieselgel 60 M (Korngröße 0.04 – 0.063 mm) der Firma *Macherey-Nagel* GmbH & Co. KG. Alle säulenchromatographischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik bei einem Druck von ca. 2 bar durchgeführt.

Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Dazu wurden DC-Fertigfolien (ALUGRAM® Xtra SIL) verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels UV-Licht der Wellenlänge 254 bzw. 365 nm oder durch Benetzung mit Kaliumpermanganat-Lösung.
^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden auf den Geräten Avance III-300 und Avance DRX-600 der Firma *Bruker Analytik* aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden sofern nicht anders angegeben Aceton-d_6, DMSO-d_6 oder CD_2Cl_2 verwendet. Zur Zuordnung der Kohlenstoffkerne wurde das 135-DEPT-Experiment sowie das HSQC-, COSY- und HMBC-Experiment durchgeführt. Als Referenz wurden die Lösungsmittelsignale (Aceton-d_6 (δ_H 2.05, δ_C 29.84, 206.26), und DMSO-d_6 (δ_H 2.49, δ_C 39.5), CD_2Cl_2 (δ_H 5.32, δ_C 54.0)) verwendet. Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), dd (Dublett eines Dubletts), ddd (Dublett von Dublett von Dublett), dt (Dublett eines Tripletts), td (Triplett eines Dubletts), tt (Triplett eines Tripletts), q (Quartett) und m (Multiplett) abgekürzt.

ESI- und EI-Massenspektren wurden auf dem Gerät Varian MAT 311 A gemessen. Für hochaufgelöste Massenspektren kam das Gerät „UHR-QTOF maXis 4G“ von *Bruker DALTONICS* zum Einsatz. Angegeben sind alle Peaks mit einer Intensität >10 % des Basispeaks, der Molekülpeak und eventuell auch charakteristische Fragmentpeaks mit einer Intensität <10 %.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde mit dem Gerät Melting Point B-540 der Firma *Büchi-Labortechnik AG* durchgeführt.

IR-Spektren wurden auf dem Gerät IR-Affinity 1 der Firma *Shimadzu* aufgenommen. Dabei wurde die ATR-Technik angewandt. Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind in s (stark), m (mittel) und w (schwach) eingeteilt.

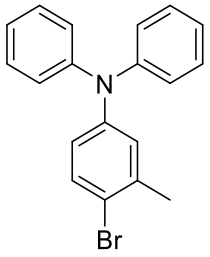
Die Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität gemessen.

Absorptionsspektren wurden in Cyclohexan, Toluol, Ethylacetat, THF, 1,4-Dioxan und Dichlormethan (HPLC grade) bei 293 K auf einem Perkin-Elmer UV/Vis/NIR Lambda Spektrometer aufgenommen. Zur Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten ε wurden Absorptionsmessungen bei fünf verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Festkörperabsorptionsspektren wurden über Absorbanzmessungen auf einem Edinburgh FS5 Spektrometer durchgeführt. Die Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern wurden in Toluol und Dichlormethan (HPLC grade) bei 293 K ebenfalls auf dem Edinburgh FS5 Spektrometer aufgenommen. Zur Anregung wurden eine Xenon-Lampe bzw. gepulste Laserdioden verwendet (EPLED 313.5 nm; EPL375 372.2 nm). Zur Bestimmung längerer Lebensdauern wurde der MCS-Modus mit einer gepulsten Laserdiode und einer Pulsperiode von 100 Hz verwendet. Die Gerätefunktion (IRF) wurde unter gleichen Bedingungen unter Detektion der Anregungswellenlänge durchgeführt. Dabei wurde eine Streulösung aus einer verdünnten Ludox©-Wasser-Lösung verwendet. Sauerstofffreie Lösungen wurden durch 30-minütiges Entgasen mit Stickstoff hergestellt. Die Polymerfilme wurden durch Lösen einer Mischung aus Polymethylmethacrylat und einem Gewichtsprozent der Verbindung in Dichlormethan hergestellt. Die Lösung wurde in Formen gegossen und anschließend bei 80 °C im Trockenschrank ausgehärtet.

Die Bestimmung der absoluten Quantenausbeute erfolgte im Festkörper, Film und in Lösung mittels einer Ulbricht-Kugel auf dem FS5 Spektrometer. Kristallstrukturanalysen wurden durch *Philipp Schmeinck* auf dem Rigaku XtaLAB Synergy-S x-ray Diffraktometer durchgeführt.

5.2 Startmaterialsynthesen

5.2.1 Darstellung von 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (3)[176]



3

$C_{19}H_{16}BrN$

[338.25]

In einem sekurierten Schlenk-Rohr wurden 4-Brom-3-methylanilin (**1**, 370 mg, 2.00 mmol) mit Iodbenzol (**2**, 660 µL, 6.00 mmol), Kupfer(I)iodid (8.00 mg, 40.0 µmol), 1,10-Phenanthrolin (7.20 mg, 40.0 µmol) und Kalium-*tert*-butanolat (670 mg, 6.00 mmol) vorgelegt und in Toluol (10 mL) suspendiert. Es wurde bei 135 °C 4 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit EE verdünnt und auf Celite® adsorbiert. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (PE/EE 20:1) gereinigt. Es wurden 0.52 g (77 %) eines braunen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.37 – 7.22 (m, 4H), 7.10 – 6.94 (m, 7H), 6.72 (ddd, *J* = 8.6, 2.8, 0.7 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H).

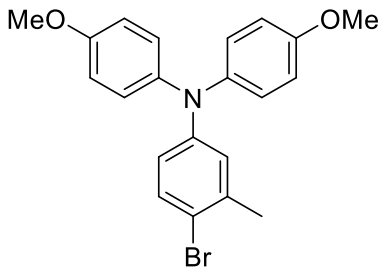
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 22.5 (CH_3), 116.9 (C_{quart}), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 125.5 (CH), 124.0 (CH), 129.6 (CH), 132.9 (CH), 138.2 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 340 ([^{81}Br-M]$^+$, 18), 339 ([M]$^+$, 87), 338 ([^{79}Br-M]$^+$, 23), 337 ([M]$^+$, 100), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 13), 257 (34), 244 ([$C_{18}H_{14}N$]$^+$, 5), 243 (26), 181 ([$C_{13}H_{11}N$]$^+$, 4), 180 (13), 167 ([$C_{12}H_9N$]$^+$, 7), 129 (11), 128 (13), 120 (11), 90 ([C_6H_4N]$^+$, 3), 77 ([C_6H_5]$^+$, 15).

Smp.: 131.3 – 134.8 °C (Lit.: 143.6 °C).

R_f = 0.76 (PE/EE 20:1).

5.2.2 Darstellung von 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (5)[177]



5

$C_{21}H_{20}BrNO_2$

[398.30]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 4-Brom-3-methylanilin (**1**, 920 mg, 5.00 mmol) zusammen mit Kupfer(I)iodid (20 mg, 10 µmol), 1-10-Phenanthrolin (360 mg, 10.0 µmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1.68 g, 15.0 mmol) vorgelegt. Dann wurde 4-Iodanisol (**4**, 2.94 g, 12.5 mmol) und Toluol (25 mL) zugegeben. Es wurde bei 135 °C 24 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit EE verdünnt und auf Celite® adsorbiert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Hexan/EE (30:1). Das erhaltene Öl wurde mit *n*-Pentan überschichtet. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 0.936 g (47 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.32 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.05 – 6.95 (m, 4H), 6.94 – 6.86 (m, 4H), 6.72 (dd, *J* = 2.9, 0.8 Hz, 1H), 6.50 (dd, *J* = 8.7, 2.9 Hz, 1H), 3.73 (s, 6H), 2.18 (s, 3H).

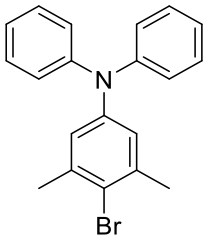
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 22.6 (CH_3), 55.2 (CH_3), 113.9 (C_{quart}), 115.0 (CH), 118.8 (CH), 121.5 (CH), 126.7 (CH), 132.4 (CH), 137.5 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 155.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 401 (3), 400 ($[M]^+$, 17), 398 ($[M]^+$, 100), 397 (87), 385 (12), 384 (69), 319 (19), 318 ($[C_{21}H_{20}NO_2]^+$, 3), 304 (18), 303 ($[C_{20}H_{17}NO_2]^+$, 2), 287 ($[C_{20}H_{17}NO]^+$, 4), 228 ($[C_{14}H_{14}NO_2]^+$, 3), 159 (13), 151 (12), 115 (11).

Smp.: 105.2 – 106.2 °C (Lit.: 173 °C).

R_f = 0.32 (PE/EE 30:1).

5.2.3 Darstellung von 4-Brom-3,5-dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (7)[178]



7

$C_{20}H_{18}BrN$

[352.28]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 4-Brom-3,5-dimethylanilin (**6**, 1.00 g, 5.00 mmol) zusammen mit Kupfer(I)iodid (20.0 mg, 100 µmol), 1,10-Phenanthrolin (360 mg, 100 µmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1.68 g, 15.0 mmol) vorgelegt. Dann wurde Iodbenzol (**2**, 1.39 mL, 12.5 mmol) und Toluol (25 mL) zugegeben. Es wurde bei 135 °C 24 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit EE verdünnt und auf Celite® adsorbiert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit *n*-Hexan/EE (200 mL *n*-Hexan, dann *n*-Hexan/EE 10:1). Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mit *n*-Hexan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 1.07 g (58 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.32 – 7.27 (m, 4H), 7.06 – 6.96 (m, 6H), 6.81 (s, 2H), 2.26 (s, 6H).

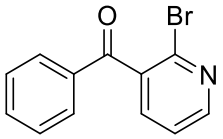
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ = 23.3 (CH_3), 119.5 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.5 (CH),123.7 (CH), 129.4 (CH), 138.5 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}). 146.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 354 (20), 353 ([^{81}Br-M]$^+$, 97), 352 (22), 351 ([^{79}Br-M]$^+$, 100), 272 ([$C_{20}H_{18}N$]$^+$, 18), 271 (53), 270 (10), 258 (10), 257 ([$C_{19}H_{15}N$]$^+$, 56), 256 (29), 254 (11), 180 (13), 169 (18), 167 (12), 136 (23), 128 (27), 127 (26), 77 ([C_6H_5]$^+$, 19).

Smp.:174.7 – 174.7 °C (Lit.: 170 °C).

R_f = 0.73 (Hex/EE 10:1).

5.2.4 Darstellung von (2-Brompyridin-3-yl)(phenyl)methanon (17)[179]



17

$C_{12}H_8BrNO$

[262.11]

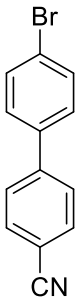
In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 2-Brompyridin (**12a**, 490 µL, 5.00 mmol) in THF vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde Lithiumdiisopropylamid (5.50 mL, 5.50 mmol) zugegeben und bei –78 °C 2.5 h lang gerührt. Nach Zugabe von *N,N*-Dimethylbenzamid (745 mg, 5.00 mol) wurde bei –78 °C weitere 2.5 h lang gerührt. Anschließend wurde ges. Ammoniumchlorid-Lösung (10 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch mit Diethylether (5 x 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE 4:1) gereinigt. Es wurden 550 mg (42 %) eines gelben Öls erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.91 (dd, *J* = 7.5, 1.9 Hz, 1H), 7.85 – 7.80 (m, 1H), 7.76 – 7.70 (m, 1H), 7.64 (dd, *J* = 7.5, 4.8 Hz, 1H), 7.61 – 7.55 (m, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 124.1 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 135.1 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 138.4 (CH), 138.5 (CH), 138.7 (C_{quart}), 152.1 (CH), 194.2 (C_{quart}).

R_f = 0.58 (PE/EE 4:1).

5.2.5 Darstellung von 4'-Brom-1[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (21a)[180]



21a
$C_{13}H_8BrN$
[258.12]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 1,4-Dibrombenzol (1.18 g, 5.00 mmol) in THF (15 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (5.00 mmol) zugegeben und bei –78 °C 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (620 µL, 5.50 mmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (280 mg, 250 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (673 mg, 6.00 mmol) und 4-Brombenzonitril (910 mg, 5.00 mmol) wurde bei 100 °C 22 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (PE/EE 20:1) gereinigt. Es wurden 346 mg (27 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7-95 – 7.82 (m, 4H), 7.74 – 7.66 (m, 4H).

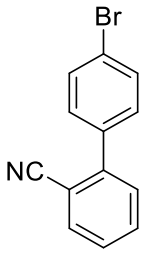
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 112.2 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 123.5 (C_{quart}), 128.5 (CH), 130.0 (CH), 133.1 (CH), 133.7 (CH), 139.1 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 260 (12), 259 ([^{81}Br-M]$^+$, 99), 258 ([M]$^+$, 11), 257 ([^{79}Br-M]$^+$, 100), 179 (46), 178 ([$C_{13}H_8N$]$^+$, 28), 177 (42), 152 ([$C_{12}H_8$]$^+$, 14), 151 (72), 150 (24), 102 ([C_7H_4N]$^+$, 4), 89 (16), 76 ([C_6H_4]$^+$, 10), 75 (19).

Smp.: 150.3 – 151.8 °C (Lit.: 144 – 145 °C).

R_f = 0.35 (PE/EE 20:1).

5.2.6 Darstellung von 4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-2-carbonitril (21b)[181]



21b
$C_{13}H_8BrN$
[258.12]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 2-Brombenzonitril (182 mg, 1.00 mmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (1.00 mmol) zugegeben und bei –78 °C 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (140 µL, 1.10 mmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (14 mg, 20 µmol), Kaliumphosphat (318 mg, 1.50 mmol) und 1-Brom-4-iodbenzol (424 mg, 1.50 mmol) wurde bei 80 °C 23 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (PE/EE 5:1) gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Es wurden 75 mg (29 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.90 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 7.81 (td, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.76 – 7.71 (m, 2H), 7.67 – 7.54 (m, 4H).

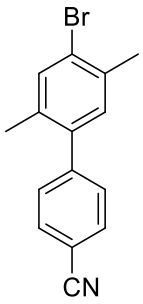
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 111.9 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 123.5 (C_{quart}), 129.3 (CH), 131.0 (CH), 131.7 (CH), 132.7 (CH), 134.2 (CH), 134.7 (CH), 138.5 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 260 (6), 259 ([^{81}Br-M]$^+$, 43), 258 ([M]$^+$, 6), 257 ([^{79}Br-M], 44), 179 (33), 178 ([$C_{13}H_8N$]$^+$, 100), 177 (33), 152 ([$C_{12}H_6$]$^+$, 15), 151 (66), 150 (28), 89 (16), 76 ([C_6H_4]$^+$, 10), 75 (22).

Smp.: 131.2 – 132.7 °C (Lit.: 138 – 139 °C).

R_f = 0.57 (PE/EE 5:1).

5.2.7 Darstellung von 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (21c)



21c

$C_{15}H_{12}BrN$

[286.17]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 2,5-Dibrom-*p*-xylol (528 mg, 2.00 mmol) in THF (6 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (2.00 mmol) zugegeben und bei –78 °C 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (280 µL, 2.20 mmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (112 mg, 100 µmol), Natriumhydroxid (134 mg, 1.20 mmol), 4-Brombenzonitril (364 mg, 2.00 mmol) und Toluol (6 mL) wurde bei 100 °C 20 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (PE/EE 20:1) gereinigt. Es wurden 100 mg (17 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.88 – 7.84 (m, 2H), 7.59 – 7.56 (m, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): δ = 18.7 (CH_3), 21.4 (CH_3), 111.0 (C_{quart}), 118.4 (C_{quart}), 124.0 (C_{quart}), 130.1 (CH), 131.8 (CH), 132.1 (CH), 133.9 (CH), 134.8 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 288 ([M]$^+$, 12), 287 ([^{81}Br-M]$^+$, 78), 286 ([M]$^+$, 10), 285 ([^{79}Br-M]$^+$, 77), 207 (16), 206 ([$C_{15}H_{12}N$]$^+$, 100), 205 (13), 204 (16), 203 (13), 191 ([$C_{14}H_{10}$]$^+$, 63), 190 (81), 180 ([$C_{14}H_{12}$]$^+$, 7), 179 (46), 178 (17), 177 ([$C_{13}H_7N$]$^+$, 12), 176 (12), 165 ([$C_{13}H_9$]$^+$, 7), 151 ([$C_{12}H_7$]$^+$, 9), 102 ([C_7H_4N]$^+$, 11), 89 (25), 88 (15), 76 ([C_6H_4]$^+$, 13).

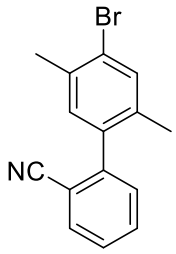
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2920 (m), 1606 (s), 1485 (s), 1467 (m), 1444 (m), 1359 (m), 1276 (m), 1176 (m), 1109 (m), 1047 (s), 1016 (m), 985 (m), 912 (m), 879 (s), 846 (s), 833 (s), 692 (m).

Smp.: 111.6 – 112.9 °C.

R_f = 0.38 (PE/EE 20:1).

EA: ber. C: 62.96, H: 4.23, N: 4.89 gef. C: 63.21, H: 4.32, N: 4.84.

5.2.8 Darstellung 4‘-Brom-2‘,5‘-dimethyl-[1,1‘-biphenyl]-2-carbonitril (21d)



21d

$C_{15}H_{12}BrN$

[286.17]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde 2,5-Dibrom-p-xylol (264 mg, 1.00 mmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (1.00 mmol) zugegeben und bei –78 °C 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (140 µL, 1.10 mmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (56 mg, 50 µmol), Natriumhydroxid (48.0 mg, 1.20 mmol) und 2-Brombenzonitril (182 mg, 1.00 mmol) sowie Toluol (3 mL) wurde bei 100 °C 21 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde auf Celite© adsorbiert und säulenchromatographisch (PE/EE 20:1) gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert. Es wurden 190 mg (66 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.89 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.79 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.62 (td, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.48 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): δ = 19.1 (CH_3), 22.3 (CH_3), 113.5 (C_{quart}), 118.5 (C_{quart}), 125.4 (C_{quart}), 129.2 (CH), 131.3 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (CH), 133.8 (CH), 134.5 (CH), 136.0 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 288 ([M]$^+$, 6), 287 ([^{81}Br-M]$^+$, 39), 286 ([M]$^+$, 14), 285 ([^{79}Br-M-H]$^+$, 44), 262 (16), 207 (23), 206 (67), 205 (14), 204 (14), 191 (23), 190 (35), 180 ([$C_{14}H_{12}$]$^+$, 14), 179 (100), 178 (22), 177 ([$C_{13}H_7N$]$^+$, 9), 176 (10), 165 ([$C_{13}H_9$]$^+$, 10), 89 (19), 88 (11),

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2222 (m), 1597 (m), 1475 (s), 1436 (s), 1184 (m), 1053 (s), 1031 (s), 985 (m), 904 (s), 877 (s), 758 (s), 705 (s).

Smp.: 75.3 – 76.4 °C.

R_f = 0.31 (PE/EE 20:1).

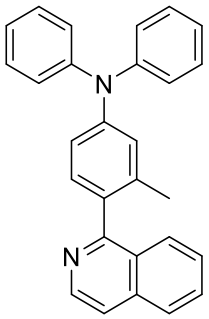
EA: ber. C: 62.96, H: 4.23, N: 4.89 gef. C: 62.71, H: 4.03, N: 4.91.

5.3 Produktsynthesen

5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 169 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) hinzugegeben und 10 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 650 µmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 25.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67.0 mg, 600 µmol) und das Bromchinolin bzw. Iodisochinolin (**8**, 500 µmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 – 90 °C 22 – 24 h lang gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE oder PE/Aceton gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.1.1 Darstellung von 4-(Isochinolin-1-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (9a)



9a

$C_{28}H_{22}N_2$

[386.50]

In Anlehnung an **AAV1** wurde bei 80 °C 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (9:1) durchgeführt. Es wurden 130 mg (67 %) eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.59 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 8.02 (dd, *J* = 8.7, 1.2 Hz, 1H), 7.81 – 7.73 (m, 3H), 7.61 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.2 Hz, 1H), 7.39 – 7.30 (m, 4H), 7.25 – 7.14 (m, 6H), 7.12 – 7.04 (m, 2H), 6.99 (ddd, *J* = 8.2, 2.4, 0.6 Hz, 1H), 1.97 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.1 (CH_3), 120.5 (CH), 121.4 (CH), 124.0 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 130.3 (CH), 131.0 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 387 ([M$^+$], 12), 386 ([M$^+$], 58), 385 ([M$^+$], 100), 218 ([$C_{16}H_{12}N$]$^+$, 7), 217 (28), 216 (25), 204 (13), 192 (16), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 5), 167 (17), 153 (10), 153 (10), 128 ([C_9H_6N]$^+$, 6) 77 ([C_6H_5]$^+$, 14).

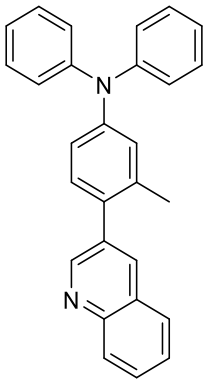
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3053 (w), 3024 (w), 2954 (w), 2920 (w), 2900 (w), 2855 (w), 1585 (s), 1558 (m), 1492 (s), 1456 (m), 1382 (m), 1357 (m), 1334 (m), 1319 (s), 1300 (s), 1277 (s), 1244 (m), 1134 (m), 1103 (w), 1074 (m), 1060 (m), 1031 (m), 1016 (m), 975 (m), 958 (w), 873 (m), 829 (s), 750 (s), 737 (s),692 (s), 679 (m).

Smp.: 130.3 – 132.2 °C.

R_f = 0.17 (PE/EE 9:1).

EA: ber. C: 87.01, H: 5.74, N: 7.25, gef. C: 86.85, H: 5.78, N: 7.02.

5.3.1.2 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-3-yl)anilin (9b)



9b

$C_8H_{22}N_2$

[386.50]

In Anlehnung an **AAV1** wurde bei 80 °C 22 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (10:1) durchgeführt. Es wurden 126 mg (65 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.92 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.27 (dd, *J* = 2.3, 0.8 Hz, 1H), 8.09 (dd, *J* = 8.5, 0.9 Hz, 1H), 8.00 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1H), 7.77 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1H), 7.63 (ddd, *J* = 8.1, 6.8, 1.2 Hz, 1H), 7.39 – 7.26 (m, 5H), 7.17 – 7.04 (m, 7H), 6.99 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.8 (CH_3), 122.2 (CH), 124.1 (CH), 125.4 (CH), 126.2 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 132.1 (CH), 133.5 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.8 (CH), 137.8 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 152.3 (CH).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 388 ([M]$^+$, 4), 387 ([M]$^+$, 28), 386 ([M]$^+$, 100), 385 (12), 167 (18), 166 (10), 128 (13), 77 (30).

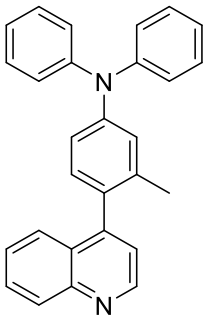
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2386 (w), 2308 (w), 1867 (w), 1585 (m), 1568 (w), 1558 (w), 1489 (s), 1456 (w), 1446 (w), 1404 (w), 1381 (w), 1338 (w), 1277 (m), 1257 (m), 1228 (w), 1193 (w), 1172 (w), 1157 (w), 1138 (w), 1126 (w), 1114 (w), 1074 (w), 1060 (w), 1028 (w), 1014 (w), 995 (w), 974 (w), 950 (m), 916 (m), 906 (w), 891 (w), 860 (w), 837 (m), 817 (w), 785 (m), 744 (s), 696 (s), 665 (w), 644 (m), 619 (m).

Smp.: 135.2 – 137.3 °C.

R_f =0.21 (PE/EE 10:1).

EA: ber. C: 87.01, H: 5.74, N: 7.25, gef. C: 86.89, H: 5.76, N: 7.04.

5.3.1.3 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-4-yl)anilin (9c)



9c

$C_{28}H_{22}N_2$

[386.50]

In Anlehnung an **AAV1** wurde bei 80 °C 23 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/Aceton (4:1) durchgeführt. Es wurden 162 mg (81 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.95 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.76 (ddd, *J* = 8.4 Hz, 6.8 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.8 Hz, 1H), 7.55 (ddd, *J* = 8.3 Hz, 6.7 Hz, 1.3 Hz, 1H), 7.39 – 7.32 (m, 5H), 7.17 (dd, *J* = 8.6 Hz, 1.2 Hz, 5H), 7.11 – 7.07 (m, 3H), 7.00 (dd, *J* = 8.2 Hz, 2.4 Hz, 1H), 1.94 (s, 3H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.4 (CH_3), 121.6 (CH), 122.9 (CH), 124.3 (CH), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 126.9 (CH), 127.6 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.4 (C_{quart}), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 132.6 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 149.7 (C_{quart}), 151.1 (CH).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 387 ([M]$^+$, 29), 386 ([M]$^+$, 100), 385 (12), 371 ([$C_{27}H_{19}N_2$]$^+$, 5), 277 (16), 209 (13), 207 (14), 199 (28), 185 (11), 183 (11), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 5), 166 ([$C_{12}H_8N$]$^+$, 5), 143 (18), 134 (30), 128 ([C_9H_6N]$^+$, 27), 127 (14), 120 (11), 119 (60), 117 (15), 115 (13), 105 (29), 101 (24), 91 ([C_6H_5N]$^+$, 19), 87 (12), 85 (48), 83 (11), 77 ([C_6H_5]$^+$, 16), 75 (18), 59 (46), 58 (18), 57 (32), 56 (13), 55 (20).

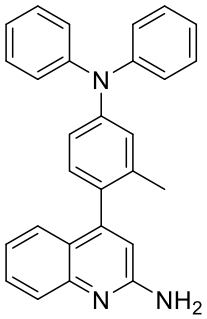
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (w), 3028 (w), 2922 (w), 2864 (w), 1608 (m), 1593 (s), 1583 (s), 1564 (m), 1553 (w), 1485 (s), 1448 (m), 1417 (m), 1386 (s), 1335 (m), 1319 (s), 1301 (s), 1290 (w), 1261 (s), 1251 (s), 1184 (w), 1147 (w), 1128 (w), 1107 (w), 1070 (w), 1055 (w), 1018 (w), 893 (m), 870 (m), 839 (m), 752 (s), 704 (s), 694 (s), 675 (m), 636 (s).

Smp.: 136.9 – 138.0 °C.

R_f = 0.28 (PE/Aceton 4:1).

EA: ber. C: 87.01, H: 5.74, N: 7.25 gef. C: 86.72, H: 5.71, N: 7.06.

5.3.1.4 Darstellung von 4-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)chinolin-2-amin (9d)



9d

$C_{28}H_{23}N_3$

[401.51]

In Anlehnung an **AAV1** wurde bei 90 °C 22 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (1:1) durchgeführt. Es wurden 105 mg (52 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.66 – 7.60 (m, 1H), 7.53 (ddd, *J* = 8.3 Hz, 6.8 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.39 – 7.28 (m, 5H), 7.22 – 7-03 (m, 9H), 6.98 (ddd, *J* = 8.2 Hz, 2.4 Hz, 0.7 Hz, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.20 (s, 2H), 1.98 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.2 (CH_3), 113.4 (CH), 121.5 (CH),123.1 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 125.4 (CH), 125.4 (CH), 126.6 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 131.2 (CH), 132.7 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}),139.5 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 158.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 402 ([M]$^+$, 6), 401 ([M]$^+$, 22), 221 (17), 220 (100), 219 (34), 218 ([$C_{15}H_{10}N_2$]$^+$, 4), 202 (10), 180 (12), 165 (11), 149 (10), 134 (15), 119 (25), 85 (48), 75 (21), 71 (10), 59 (11), 55 (10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3059 (w), 2968 (w), 2860 (w), 2740 (w), 1664 (w), 1606 (m), 1589 (m), 1560 (w), 1490 (s), 1469 (w), 1400 (w), 1381 (w), 1369 (w), 1332 (w), 1296 (w), 1273 (m), 1257 (m), 1207 (w), 1174 (w), 1155 (w), 1145 (w), 1132 (w), 1074 (w), 1056 (w), 1028 (w), 999 (w), 968 (w), 952 (w), 866 (w), 850 (w), 823 (w), 808 (w), 752 (s), 734 (w), 694 (s), 655 (w), 630 (w).

Smp.: 129.9 – 132.0 °C.

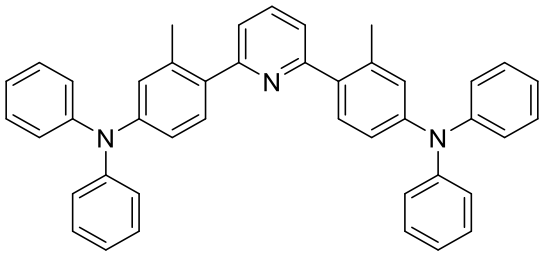
R_f = 0.17 (PE/EE 1:1).

HR-MS (ESI): ber. für $C_{28}H_{23}N_3$+H$^+$ 402.1965 gef. 402.1968.

5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 439 mg, 1.30 mmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (1.40 mmol) hinzugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (190 µL, 1.70 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde $Pd(PPh_3)_4$ (56.0 mg, 50.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (134 mg, 1.20 mmol) und das Arylbromid (**10**, 500 µmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 – 120 °C 4 – 20 h lang gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Aceton oder Ethylacetat verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/EE, PE/EE oder PE/Aceton gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.2.1 Darstellung von 4,4'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (11a)



11a

$C_{43}H_{35}N_3$

[593.77]

In Anlehnung an **AAV2** wurde bei 100 °C 19 h lang gerührt und anschließend mit Aceton verdünnt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (30:1) durchgeführt. Es wurden 52 mg (25 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.79 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.35 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.8 Hz, 4H), 7.32 – 7.22 (m, 8H), 7.16 – 7.08 (m, 8H), 7.08 – 7.00 (m, 4H), 6.99 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.95 (dd, *J* = 8.2 Hz, 2.3 Hz, 2H), 2.33 (s, 6H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.2 (CH_3), 121.6 (CH), 122.1 (CH), 123.4 (CH), 125.0 (CH), 126.1 (CH), 129.8 (CH), 131.3 (CH), 135.7 (C_{quart}), 136.7 (CH), 137.6 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 595 ([M]$^+$, 7), 594 ([M]$^+$, 34), 593 ([M]$^+$, 95), 592 ([M]$^+$, 100), 425 ([$C_{31}H_{25}N_2$]$^+$, 5), 424 (14), 423 (11), 335 ([$C_{24}H_{19}N_2$]$^+$, 3), 297 (87), 288 (12), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 6), 257 ([$C_{19}H_{15}N$]$^+$, 11), 256 (13), 243 ([$C_{17}H_{11}N_2$]$^+$, 8), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 11), 167 (21).

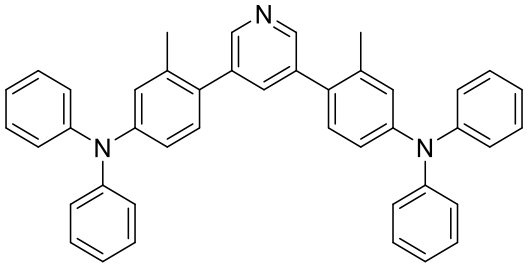
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3057 (w), 3030 (w), 1489 (s), 1442 (m), 1417 (w), 1377 (w), 1280 (s), 1257 (m), 1242 (w), 1203 (w), 1157 (w), 1074 (w), 1028 (w), 810 (m), 748 (s), 694 (s), 671 (m), 644 (m).

Smp.: 235.3 – 235.6 °C.

R_f = 0.28 (PE/EE 30:1).

EA: ber. C: 86.98, H: 5.94, N: 7.08 gef. C: 86.77, H: 5.87, N: 6.90.

5.3.2.2 Darstellung von 4,4‘-(Pyridin-3,5-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (11b)



11b

$C_{43}H_{35}N_3$

[593.77]

In Anlehnung an **AAV2** wurde bei 120 °C 4 h lang gerührt und anschließend mit Aceton verdünnt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (30:1) und PE/Aceton (10:1) durchgeführt. Es wurden 125 mg (42 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.53 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.65 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.32 – 7.24 (m, 8H), 7.18 – 7.08 (m, 10H), 7.08 – 7.00 (m, 6H), 6.95 (dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz, 2H), 2.24 (s, 6H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.8 (CH_3), 121.6 (CH), 123.4 (CH), 124.9 (CH), 125.7 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 132.7 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 137.4 (CH), 148.0 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 148.5 (CH).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 595 ([M]$^+$, 9), 594 ([M]$^+$, 40), 593 ([M]$^+$, 100), 425 ([$C_{31}H_{25}N_2$]$^+$, 2), 412 (14), 297 (80), 288 (17), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 5), 257 ([$C_{19}H_{15}N$]$^+$, 4), 243 ([$C_{18}H_{13}N$]$^+$, 7), 242 ([$C_{18}H_{12}N$]$^+$, 4), 212 (12), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 8), 167 (15), 77 ([C_6H_5]$^+$, 5).

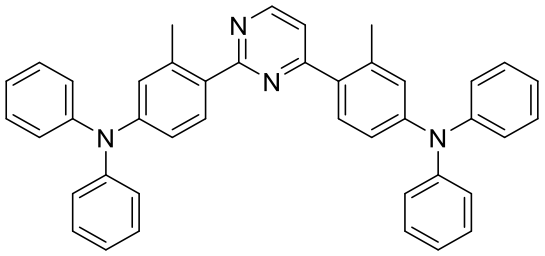
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3057 (w), 3034 (w), 2951 (w), 2922 (w), 1589 (m), 1492 (s), 1423 (w), 1319 (w), 1278 (m), 1255 (w), 1026 (w), 744 (s), 725 (m), 692 (s), 653 (m), 625 (w).

Smp.: 181.9 – 182.6 °C.

R_f = 0.11 (PE/Aceton 10:1).

EA: ber. C: 86.98, H: 5.94, N: 7.08 gef. C: 86.89, H: 6.02, N: 6.79.

5.3.2.3 Darstellung von 4,4‘-(Pyrimidin-2,4-diyl)bis(-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (11c)



11c

$C_{42}H_{34}N_4$

[594.76]

In Anlehnung an **AAV2** wurde bei 120 °C 4 h lang gerührt und anschließend mit Aceton verdünnt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (30:1) durchgeführt. Es wurden 123 mg (41 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz. CD_2Cl_2): δ = 8.77 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.32 – 7.26 (m, 9H), 7.16 – 7.11 (m, 8H), 7.10 – 7.04 (m ,4H), 7.00 – 6.93 (m, 4H), 2.53 (s, 3H), 2.41 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.3 (CH_3), 22.1 (CH_3), 117.9 (CH), 120.5 (CH), 120.6 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.3 (CH), 132.2 (C_{quart}), 132.3 (CH), 132.7 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 156.9 (CH), 166.6 (C_{quart}). 166.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 596 ([M]$^+$, 6), 595 ([M]$^+$, 30), 594 ([M]$^+$, 100), 336 ([$C_{23}H_{18}N_3$]$^+$, 2), 310 (14), 297 (50), 283 (10), 259 ([$C_{17}H_{13}N_3$]$^+$, 10), 258 ([$C_{19}H_{10}N$]$^+$, 7), 243 ([$C_{18}H_{13}N$]$^+$, 6), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 10), 167 (14).

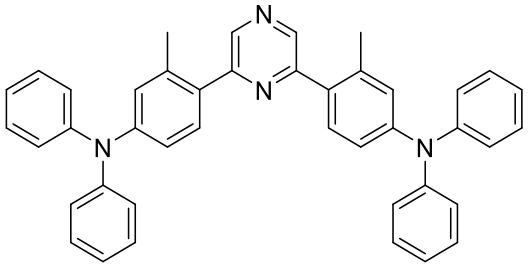
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3034 (w), 2957 (w), 2924 (w), 1585 (m), 1566 (m), 1554 (w), 1533 (w), 1489 (s), 1436 (m), 1413 (w), 1406 (w), 1365 (w), 1336 (w), 1296 (m), 1276 (m), 1255 (s), 1172 (w), 1143 (w), 1126 (w), 1076 (w), 1029 (w), 819 (m), 752 (s), 688 (s), 619 (w).

Smp.: 177.2 – 177.6 °C.

R_f = 0.03 (PE/EE 30:1).

EA: ber. C: 84.82, H: 5.76, N: 9.42 gef. C: 84.55, H: 5.65, N: 9.15.

5.3.2.4 Darstellung von 4,4‘-(Pyrazin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (11d)



11d

$C_{42}H_{34}N_4$

[594.76]

In Anlehnung an **AAV2** wurde bei 80 °C 20 h lang gerührt und anschließend mit Ethylacetat verdünnt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit *n*-Hexan/EE (30:1) und PE/EE (15:1) durchgeführt. Es wurden 109 mg (36 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.60 (s, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 8H), 7.16 – 7.10 (m, 8H), 7.09 – 7.02 (m, 4H), 7.00 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 6.96 (dd, *J* = 8.3 Hz, 2.7 Hz, 2H), 2.36 (s, 6H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 21.1 (CH_3), 121.1 (CH), 123.8 (CH), 125.3 (CH), 125.6 (CH), 129.8 (CH), 131.5 (C_{quart}), 131.6 (CH), 138.1 (C_{quart}), 142.5 (CH), 148.1 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 154.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 596 ([M]$^+$, 6), 595 ([M]$^+$, 31), 594 ([M]$^+$, 89), 593 ([M]$^+$, 100), 424 (10), 298 (50), 297 (45), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 5), 243 ([$C_{17}H_{11}N_2$]$^+$, 5), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 8), 167 (18).

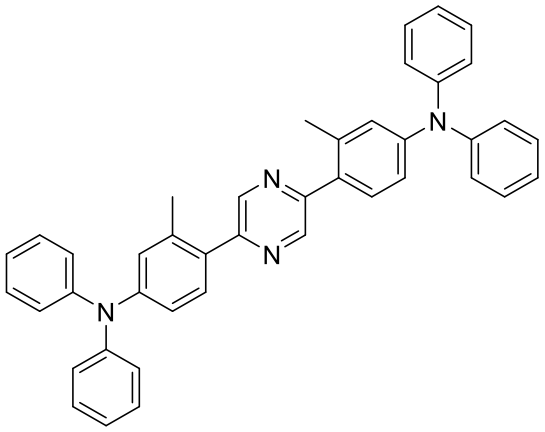
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3034 (w), 2953 (w), 2920 (w), 2860 (w), 1606 (w), 1589 (s), 1554 (w), 1489 (s), 1406 (w), 1302 (m), 1292 (m), 1274 (s), 1257 (s), 1172 (w), 1151 (w), 1139 (w), 1122 (w), 827 (w), 761 (m), 752 (s), 700 (s), 690 (s), 669 (m), 636 (w), 621 (w).

Smp.: 206.9 – 207.4 °C.

R_f = 0.17 (PE/EE 15:1).

EA: ber. C: 84.82, H: 5.76, N: 9.42 gef. C: 84.65, H: 5.76, N: 9.16.

5.3.2.5 Darstellung von 4,4‘-(Pyrazin-2,5-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (11e)



11e

$C_{42}H_{34}N_4$

[594.76]

In Anlehnung an **AAV2** wurde bei 120 °C 5 h lang gerührt und anschließend mit Ethylacetat verdünnt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit *n*-Hexan/EE (30:1) durchgeführt. Es wurden 127 mg (42 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.80 (s, 2H), 7.42 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 8H), 7.15 (m, 8H), 7.11 – 7.04 (m, 4H), 7.02 (d, *J* = 2.7 Hz, 3H), 7.00 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 2.40 (s, 6H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.9 (CH_3), 120.9 (CH), 123.5 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 129.5 (CH), 129.9 (C_{quart}), 131.3 (CH), 137.8 (C_{quart}), 143.4 (CH), 147.5 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 151.76 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 596 ([M]$^+$, 8), 595 ([M]$^+$, 35), 594 ([M]$^+$, 90), 593 ([M-H]$^+$, 57), 298 (19), 297 (100), 282 (11), 258 ([$C_{18}H_{14}N_2$]$^+$, 4), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 9), 167 (15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (w), 2999 (w), 2956 (w), 2916 (w), 1589 (s), 1560 (w), 1487 (s), 1471 (s), 1452 (m), 1332 (s), 1296 (m), 1286 (m), 1269 (m), 1251 (m), 1155 (m), 1074 (w), 1055 (w), 1014 (w), 810 (m), 754 (s), 698 (s).

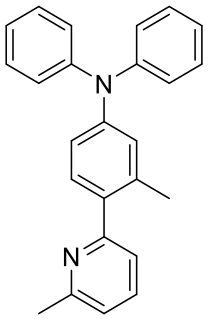
R_f = 0.10 (Hexan/EE 30:1).

EA: ber. C:84.82, H: 5.76, N: 9.42 gef. C: 84.73, H: 5.87, N: 9.20.

5.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 169 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) hinzugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 650 µmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 25.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67.0 mg, 600 µmol) und das 2-Brompyridin (**12**, 500 µmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C 6 – 72 h lang gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE oder PE/Aceton gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.3.1 Darstellung von 3-Methyl-4-(6-methylpyridin-2-yl)-*N,N*-diphenylanilin (13a)



13a

$C_{25}H_{22}N_2$

[350.47]

In Anlehnung an **AAV3** wurde 6 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (15:1) durchgeführt. Es wurden 60 mg (34 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.71 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.36 – 7.27 (m, 6H), 7.16 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.12 – 7.08 (m, 4H), 7.04 (tt, *J* = 7.3, 1.2 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.92 (dd, *J* = 8.3, 2.4 Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.31 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.8 (CH_3), 24.6 (CH_3), 121.4 (CH), 121.5 (CH), 121.8 (CH), 123.9 (CH), 125.2 (CH), 126.4 (CH), 130.2 (CH), 131.7 (CH), 136.2 (C_{quart}), 137.3 (CH), 138.1 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 158.1 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 352 ([M]$^+$, 4), 351 ([M]$^+$, 21), 350 ([M]$^+$, 100), 349 (84), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 2), 243 ([$C_{18}H_{13}N$]$^+$, 2), 182 ([$C_{13}H_{12}N$]$^+$, 4), 181 (22), 180 (12), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 10), 167 (18), 77 ([C_6H_5]$^+$, 10).

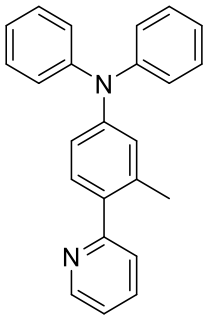
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2920 (w), 1585 (s), 1571 (s), 1556 (m), 1485 (s), 1450 (s), 1332 (s), 1313 (m), 1300 (m), 1273 (m), 1261 (s), 1157 (m), 862 (m), 831 (m), 796 (s), 752 (s), 729 (m), 696 (s).

Smp.: 97.8 – 99.7 °C.

R_f = 0.11 (PE/EE 30:1).

EA: ber. C: 85.68, H: 6.33, N: 7.99 gef. C: 85.96, H: 6.60, N: 7.79.

5.3.3.2 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(pyridin-2-yl)anilin (13b)



13b

$C_{24}H_{20}N_2$

[336.44]

In Anlehnung an **AAV3** wurde 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (12:1) durchgeführt. Es wurden 80 mg (37 %) eines beigen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.65 (m, 1H), 7.83 (td, *J* = 7.7 Hz, 1.9 Hz, 1H), 7.51 (dt, *J* = 7.9 Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.39 – 7.25 (m, 6H), 7.14 – 7.03 (m, 6H), 6.96 (dt, *J* = 2.3 Hz, 0.6 Hz, 1H), 6.92 (ddd, *J* = 8.3 Hz, 2.4 Hz, 0.6 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.1 (CH_3), 121.8 (CH), 122.4 (CH), 124.1 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 130.4 (CH), 131.9 (CH), 136.1 (C_{quart}), 137.2 (CH), 138.2 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 150.0 (CH), 160.6 (C_{quart}).

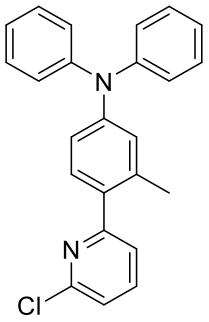
EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 338 ([M]$^+$, 3), 337 ([M]$^+$, 23), 336 ([M]$^+$, 100), 335 ([M]$^+$, 91), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 4), 244 ([$C_{17}H_{12}N_2$]$^+$, 3), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 20), 167 (59), 166 (18), 78 ([C_5H_4N]$^+$, 6), 77 ([C_6H_5]$^+$, 13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3049 (w), 3026 (w), 2953 (w), 2853 (w), 1609 (m), 1583 (s), 1564 (m), 1554 (m), 1485 (s), 1462 (s), 1431 (s), 1411 (m), 1377 (w), 1334 (s), 1311 (s), 1266 (s), 1273 (s), 1255 (s), 1207 (m), 1170 (m), 1151 (m), 1128 (m), 1091 (w), 1076 (m), 1022 (m), 989 (m), 966 (w), 867 (m), 837 (m), 823 (m), 789 (s), 756 (s), 725 (s), 694 (m), 665 (m), 640 (m),

R_f = 0.20 (PE/EE 12:1).

HR-MS (ESI): ber. für $C_{24}H_{20}N_2$+H^+: 337.1699 gef. 337.1702.

5.3.3.3 Darstellung von 4-(6-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (13c)



13c

$C_{24}H_{19}ClN_2$

[370.88]

In Anlehnung an **AAV3** wurde 21 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (10:1) durchgeführt. Es wurden 80 mg (43 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.77 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.40 (dd, *J* = 7.7, 0.8 Hz, 1H), 7.28 – 7.16 (m, 6H), 7.02 – 6.92 (m, 6H), 6.84 – 6.81 (m, 1H), 6.78 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.4 (CH_3), 121.3 (CH), 122.6 (CH), 123.4 (CH), 124.3 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 130.3 (CH), 131.8 (CH), 133.7 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 140.5 (CH), 148.5 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 373 (5), 372 ($[^{37}ClC_{24}H_{19}N_2]^+$, 26), 371 ($[M]^+$, 23), 370 ($[^{35}ClC_{24}H_{19}N_2]^+$, 100), 369 (11), 335 ($[C_{24}H_{19}N_2]^+$, 2), 168 ($[C_{12}H_{10}N]^+$, 4), 167 (13), 112 ($[C_5H_3ClN]^+$, 3), 77 ($[C_6H_5]^+$, 31).

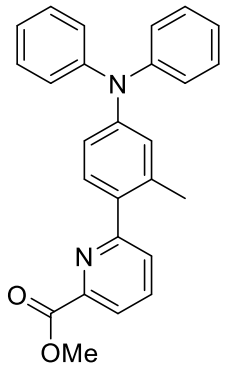
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3736 (w), 3061 (w), 1608 (m), 1593 (s), 1579 (s), 1548 (m), 1485 (s), 1438 (s), 1431 (m), 1330 (m), 1298 (m), 1278 (m), 1265 (s), 1165 (s), 1138 (m), 1124 (m), 792 (s), 783 (s), 754 (s), 742 (s), 694 (s).

Smp.: 108.6 – 110.2 °C.

R_f = 0.60 (PE/EE 10:1).

EA: ber. C: 77.72, H: 5.16, N: 7.55 gef. C: 77.75, H: 5.26, N: 7.45.

5.3.3.4 Darstellung von Methyl 6-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinat (13d)



13d

$C_{26}H_{22}N_2O_2$

[394.47]

In Anlehnung an **AAV3** wurde 23 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (10:1) durchgeführt. Es wurden 140 mg (71 %) eines grauen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.08 – 8.00 (m, 2H), 7.76 (dd, *J* = 6.4 Hz, 2.5 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 7.15 – 7.05 (m, 6H), 7.00 – 6.92 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.0 (CH_3), 52.6 (CH_3), 121.5 (CH), 123.2 (CH), 124.1 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 127.2 (CH), 130.3 (CH), 131.8 (CH), 134.7 (C_{quart}), 138.3 (CH), 138.3 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 166.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 396 ([M]$^+$, 3), 395 ([M]$^+$, 25), 394 ([M]$^+$, 100), 393 (32), 335 (13), 334 (47), 333 (55), 308 (18), 168 (18), 167 (54), 166 (29), 140 (16), 139 (19), 78 (20), 77 (61).

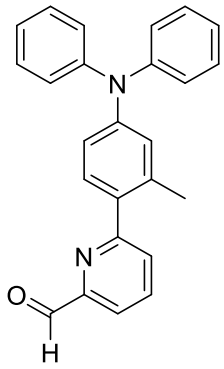
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3545 (w), 3082 (w), 3062 (w), 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1711 (s), 1584 (s), 1558 (m), 1489 (s), 1452 (m), 1440 (m), 1418 (w), 1325 (s), 1298 (m), 1279 (s), 1265 (s), 1236 (s), 1207 (w), 1157 (m), 1134 (s), 1122 (m), 1051 (m), 1028 (w), 991 (w), 962 (w), 748 (s), 729 (m), 692 (s), 660 (s), 640 (s).

Smp.: 128.8 – 129.8 °C.

R_f = 0.22 (PE/EE 10:1).

EA: ber. C: 79.17, H: 5.62, N: 7.10 gef. C: 78.90, H: 5.83, N: 6.92.

5.3.3.5 Darstellung von 6-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinaldehyd (13e)



13e

$C_{25}H_{20}N_2O$

[364.45]

In Anlehnung an **AAV3** wurde 72 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (20:1) durchgeführt. Es wurden 131 mg (72 %) eines gelbgrünen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 10.06 (d, *J* = 0.8 Hz, 1H), 8.10 (td, *J* = 7.7 Hz, 0.8 Hz, 1H), 7.86 (ddd, *J* = 12.6 Hz, 7.8 Hz, 1.1 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.38 – 7.30 (m, 4H), 7.16 – 7.06 (m, 6H), 7.02 – 6.99 (m, 1H), 6.98 – 6.93 (m, 1H), 2.37 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.0 (CH_3), 119.5 (CH), 121.4 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 128.9 (CH), 131.8 (CH), 134.3 (C_{quart}), 138.3 (CH), 138.6 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 194.3 (C_{quart})

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 366 ([M]$^+$, 4), 365 ([M]$^+$, 25), 364 ([M]$^+$, 100), 363 ([$C_{25}H_{19}N_2O$]$^+$, 82), 335 ([$C_{24}H_{19}N_2$]$^+$, 8), 196 ([$C_{13}H_{10}NO$]$^+$, 3), 195 ([$C_{13}H_9NO$]$^+$, 10), 181 ([$C_{13}H_{11}N$]$^+$, 6), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 14), 167 ([$C_{12}H_9N$]$^+$, 44), 166 (19), 152 ([$C_{11}H_6N$]$^+$, 6), 139 (10), 77 ([C_6H_5]$^+$, 19).

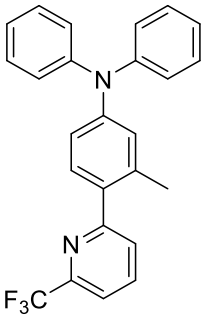
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (w), 2922 (w), 2837 (w), 1705 (s), 1608 (w), 1583 (s), 1554 (m), 1500 (m), 1487 (s), 1452 (s), 1433 (w), 1400 (w), 1379 (w), 1335 (m), 1313 (m), 1296 (m), 1271 (s), 1258 (s), 1213 (m), 1159 (m), 1136 (m), 1078 (m), 1051 (w), 1028 (m), 987 (m), 970 (w), 898 (w), 868 (m), 831 (w), 802 (s), 758 (s), 698 (s), 646 (s).

Smp.: 132.9 – 134.6 °C.

R_f = 0.22 (PE/EE 20:1).

EA.: ber. C: 82.39, H: 5.53, N: 7.69, gef. C: 82.14, H: 5.31, N: 7.42.

5.3.3.6 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(6-trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (13f)



13f

$C_{25}H_{19}F_3N_2$

[404.44]

In Anlehnung an **AAV3** wurde 6 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/Aceton (8:1 und 30:1) durchgeführt. Es wurden 80 mg (40 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.14 (td, *J* = 7.9, 0.8 Hz, 1H), 7.86 – 7.75 (m, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 4H), 7.16 – 7.05 (m, 6H), 6.98 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.94 (dd, *J* = 8.1, 2.6 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.0 (CH_3), 118.8 (q, *J* = 2.8 Hz, CH), 121.2 (CH), 122.7 (q, *J* = 273.6, 7.2, 6.7 Hz, C_{quart}), 124.3 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 127.7 (CH), 130.4 (CH), 131.8 (CH), 133.6 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 139.3 (CH), 147.6 (q, *J* = 33.6 Hz, C_{quat}), 148.4 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 405 ([M]$^+$, 24), 404 ([M]$^+$, 100), 403 (38), 277 (14), 275 (25), 259 ([$C_{18}H_{15}N_2$]$^+$, 24), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 8), 223 (49), 202 (12), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 19), 167 (29), 166 (15), 154 (32), 153 (13), 152 (11), 146 ([$C_6H_3F_3N$]$^+$, 10), 127 (12), 91 ([C_6H_5N]$^+$, 5), 77 ([C_6H_5]$^+$, 26), 69 ([CF_3]$^+$, 7), 51 (13).

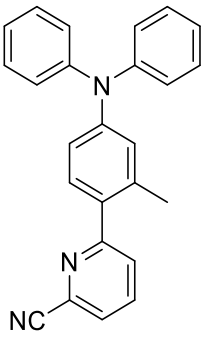
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2986 (w), 2972 (w), 2960 (w), 2926 (w), 2891 (w), 2870 (w), 1589 (s), 1570 (m), 1558 (m), 1485 (s), 1456 (s), 1419 (m), 1382 (w), 1335 (s), 1313 (m), 1302 (m), 1290 (m), 1271 (s), 1259 (m), 1244 (m), 1180 (s), 1155 (m), 1130 (s), 1117 (s), 1074 (s), 1043 (s), 1028 (m), 989 (m), 966 (w), 950 (w), 869 (w), 835 (w), 812 (s), 750 (s), 723 (m), 696 (s), 684 (m), 653 (s), 629 (m).

Smp.: 127.4 – 128.9 °C.

R_f = 0.24 (PE/Aceton 30:1).

EA: ber. C: 74.25, H: 4.74, N: 6.93 gef. C: 74.26, H: 5.00, N: 6.69.

5.3.3.7 Darstellung von 6-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinonitril (13g)



13g

$C_{25}H_{19}N_3$

[361.45]

In Anlehnung an AAV3 wurde 22 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (15:1) durchgeführt. Es wurden 100 mg (55 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.11 (dd, *J* = 8.3, 7.4 Hz, 1H), 7.88 (q, *J* = 1.0 Hz, 1H), 7.85 (t, 1.0 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.37 – 7.30 (m, 4H), 7.16 – 7.07 (m, 6H), 6.97 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.93 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.9 (CH_3), 118.3 (C_{quart}), 120.6 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 131.0 (CH), 131.9 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.9 (CH), 148.4 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 363 ([M]$^+$, 3), 362 ([M]$^+$, 25), 361 ([M]$^+$, 100), 360 (65), 346 ([$C_{24}H_{16}N_3$]$^+$, 2), 269 ([$C_{18}H_{11}N_3$]$^+$, 2), 192 ([$C_{12}H_6N_3$]$^+$, 14), 180 (18), 178 ([$C_{12}H_6N_2$]$^+$, 2), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 8), 167 ([$C_{12}H_9N$]$^+$, 15), 152 ([$C_{12}H_6N$]$^+$, 5).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3068 (w), 2964 (w), 2918 (w), 2856 (w), 1606 (w), 1585 (m), 1562 (w), 1485 (m), 1444 (m), 1415 (w), 1332 (m), 1294 (w), 1263 (m), 1249 (m), 1203 (w), 1161 (w), 1128 (w), 1074 (w), 1028 (w), 983 (w), 923 (w), 869 (w), 810 (s), 748 (s), 729 (w), 694 (s), 675 (w).

Smp.: 160.7 – 161.4 °C.

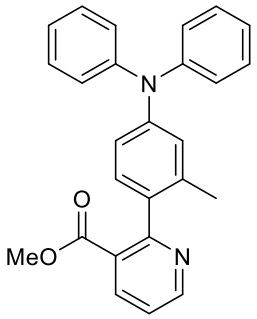
R_f = 0.14 (PE/EE 15:1).

EA: ber. C: 83.08, H: 5.30, N: 11.63 gef. C: 82.96, H: 5.28, N: 11.38.

5.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 169 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) hinzugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 650 µmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 25.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67 mg, 600 µmol) und das 2-Brompyridin (**14**, 500 µmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 – 100 °C 19 – 24 h lang gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.4.1 Darstellung von Methyl 2-(4-(diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinat (15a)



15a

$C_{26}H_{22}N_2O_2$

[394.47]

In Anlehnung an **AAV4** wurde 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (5:1) durchgeführt. Es wurden 25 mg (13 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.76 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 1H), 8.21 (dd, *J* = 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J* = 7.9, 4.8 Hz, 1H), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 7.14 – 7.10 (m, 4H), 7.05 – 7.02 (m, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.90 (dd, *J* = 7.9, 2.6 Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 19.9 (CH_3), 52.5 (CH_3), 121.1 (CH), 122.0 (CH), 123.2 (CH), 124.7 (CH), 125.3 (CH), 127.7 (C_{quart}), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 137.3 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 151.8 (CH), 160.1 (C_{quart}), 167.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 395 ($[M]^+$, 19), 394 ($[M]^+$, 58), 336 (25), 335 ($[C_{24}H_{19}N_2]^+$, 100), 258 ($[C_{19}H_{16}N]^+$, 3), 168 ($[C_{12}H_{10}N]^+$, 11), 167 (48), 166 (17).

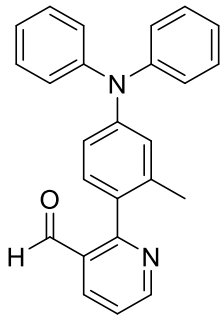
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2953 (w), 2922 (w), 2358 (w), 1732 (s), 1610 (w), 1589 (m), 1577 (m), 1487 (s), 1431 (m), 1261 (s), 1139 (m), 1087 (m), 1056 (m), 823 (m), 783 (m), 736 (m), 696 (s), 636 (m).

Smp.: 111.5 – 113.5 °C.

R_f = 0.27 (PE/EE 5:1).

HR-MS (ESI): ber. für $C_{26}H_{23}N_2O_2$+H^+: 395.1754 gef. 395.1762.

5.3.4.2 Darstellung von 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinaldehyd (15b)



15b

$C_{25}H_{20}N_2O$

[364.45]

In Anlehnung an **AAV4** wurde 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (5:1) durchgeführt. Es wurden 80 mg (44 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 9.89 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 8.89 (dd, *J* = 4.7, 1.9 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.57 (ddd, *J* = 7.9, 4.7, 0.9 Hz, 1H), 7.39 – 7.29 (m, 4H), 7.21 – 7.06 (m, 7H), 7.03 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.5, 2.7 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.2 (CH_3), 120.9 (CH), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 130.5 (CH), 131.5 (C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 132.8 (CH), 135.7 (CH), 138.9 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}), 154.5 (CH), 163.9 (C_{quart}), 192.0 (CH).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 366 ([M]$^+$, 3), 365 ([M]$^+$, 21), 364 ([M]$^+$, 100), 349 ([$C_{24}H_{17}N_2O$]$^+$, 4), 336 (25), 335 ([$C_{24}H_{19}N_2$]$^+$, 76), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 4), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 12), 167 ([$C_{12}H_9N$]$^+$, 52), 166 (16), 77 ([C_6H_5]$^+$, 17).

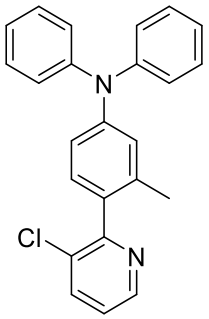
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2856 (w), 1691 (s), 1591 (s), 1577 (s), 1566 (m), 1489 (s), 1452 (m), 1427 (m), 1379 (m), 1332 (m), 1317 (m), 1300 (m), 1265 (s), 1244 (s), 1219 (w), 1153 (w), 1128 (w), 869 (m), 825 (m), 800 (m), 785 (m), 750 (s), 692 (s).

Smp.: 125.8 – 127.2 °C.

R_f = 0.30 (PE/EE 5:1).

EA: ber. C: 82.39, H: 5.53, N: 7.69 gef. C: 82.11, H: 5.71, N: 7.42.

5.3.4.3 Darstellung von 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (15c)



15c

$C_{24}H_{19}ClN_2$

[370.88]

In Anlehnung an **AAV4** wurde 23 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (8:1) durchgeführt. Es wurden 132 mg (71 %) eines violetten Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.63 (dd, *J* =4.6, 1.5 Hz, 1H), 7.96 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 8.2, 4.7 Hz, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 4H), 7.18 – 7.04 (m, 7H), 6.98 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.92 (dd, *J* = 8.2, 2.7 Hz, 1H), 2.04 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, DMSO-d_6): δ = 19.8 (CH_3), 121.1 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 130.3 (CH), 131.0 (CH), 131.8 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 138.1 (CH), 138.2 (C_{quart}), 148.4 (CH), 148.6 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 158.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 373 ([M]$^+$, 6), 372 ([M]$^+$, 30), 371 ([M]$^+$, 27), 370 ([M]$^+$, 100), 336 (16), 335 ([$C_{24}H_{19}N_2$]$^+$, 72), 258 ([$C_{19}H_{16}N$]$^+$, 3), 216 ([$C_{12}H_9ClN$]$^+$, 2), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 8), 167 (39), 166 (20), 85 (23), 77 ([C_6H_5]$^+$, 6), 57 (18).

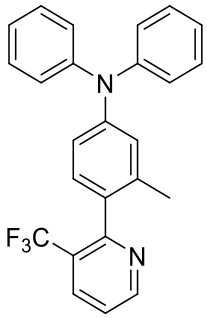
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3035 (w), 3007 (w), 2924 (w), 2839 (w), 1591 (s), 1552 (m), 1489 (s), 1438 (m), 1417 (m), 1332 (m), 1296 (s), 1273 (s), 1261 (s), 132 (m), 1078 (m), 1035 (m), 1020 (m), 794 (m), 752 (s), 692 (s), 638 (s).

Smp.: 73.5 – 74-9 °C.

R_f = 0.24 (PE/EE 10:1).

EA: ber. C: 77.72, H: 5.16, N: 7.55 gef. C: 77.55, H: 5.29, N: 7.40.

5.3.4.4 Darstellung von 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (15d)



15d

$C_{25}H_{19}F_3N_2$

[404.44]

In Anlehnung an **AAV4** wurde 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (8:1) durchgeführt. Es wurden 73 mg (36 %) eines beigen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.89 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 8.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 8.1, 4.8 Hz, 1H), 7.33 (m, 4H), 7.16 – 7.03 (m, 7H), 6.98 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 1.95 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 19.9 (CH_3), 120.6 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (q, *J* = 30.9 Hz, C_{quart}), 130.3 (CH), 130.5 (q, *J* = 1.6 Hz, CH), 134.1 (C_{quart}), 135.5 (q, *J* = 5.0 Hz, C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 153.2 (CH), 159.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 406 (3), 405 (24), 404 ($[M]^+$, 100), 336 ($[C_{24}H_{20}N_2]^+$, 20), 335 ($[C_{24}H_{19}N]^+$, 88), 258 ($[C_{19}H_{16}N]^+$, 4), 167 (45), 166 (16), 146 ($C_6H_3F_3N]^+$, 2), 77 ($[C_6H_5]^+$, 12).

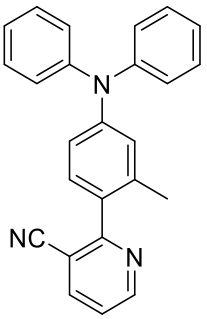
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1587 (m), 1485 (m), 1436 (m), 1319 (s), 1276 (m), 1257 (m), 1224 (m), 1163 (m), 1118 (s), 1082 (m), 1024 (m), 815 (m), 785 (m), 756 (s), 742 (m), 696 (s), 640 (m).

Smp.: 105.1 – 106.5 °C.

R_f = 0.28 (PE/EE 8:1).

EA: ber. C: 74.25, H: 4.74, N: 6.93 gef. C: 74.33, H: 4.60, N: 6.88.

5.3.4.5 Darstellung von 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (15e)



15e

$C_{25}H_{19}N_3$

[361.45]

In Anlehnung an **AAV4** wurde 19 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (10:1) durchgeführt. Es wurden 90 mg (50 %) eines rosanen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.90 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1H), 8.30 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J* = 8.0, 4.9 Hz, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 5H), 7.17 – 7.08 (m, 6H), 6.99 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.93 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.1 (CH_3), 110.6 (C_{quart}), 117.8 (C_{quart}), 120.5 (CH), 122.8 (CH), 124.5 (CH), 125.0 (CH), 126.4 (CH), 130.4 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 142.0 (CH), 148.5 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}), 153.2 (CH), 163.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 363 ([M]$^+$, 3), 362 ([M]$^+$, 19), 361 ([M]$^+$, 100), 335 ([$C_{24}H_{19}N_2$]$^+$, 10), 334 (17), 193 ([$C_{13}H_9N_2$]$^+$, 3),168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 5), 167 ([$C_{12}H_9N$]$^+$, 11), 77 ([C_5H_3N]$^+$, 10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3084 (w), 3034 (w), 2920 (w), 2856 (w), 2227 (w), 1610 (m), 1589 (m), 1575 (m), 1552 (m), 1492 (s), 1433 (s), 1411 (m), 1332 (s), 1319 (m), 1307 (m), 1269 (s), 1247 (m), 1132 (w), 1101 (w), 1074 (w), 1060 (w), 1024 (w), 837 (w), 825 (m), 812 (m), 781 (m), 752 (m), 729 (w), 694 (s), 638 (m).

Smp.: 161.3 – 163.4 °C.

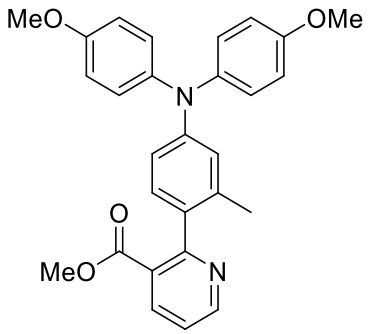
R_f = 0.08 (PE/EE 10:1).

EA: ber. C: 83.03, H: 5.30, N: 11.63 gef. C: 82.83, H: 5.46, N: 11.40.

5.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**5**, 199 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf – 78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) hinzugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 650 µmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 25.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67.0 mg, 600 µmol) und das 2-Brompyridin (**14**, 500 µmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C 5 – 24 h lang gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE oder PE/Aceton gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.5.1 Darstellung von Methyl 2-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinat (16a)



16a
$C_{28}H_{26}N_2O_4$
[454.53]

In Anlehnung an **AAV5** wurde 17 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit PE/Aceton (4:1). Es wurden 50 mg (22 %) eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.73 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 1H), 8.16 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.32 (dd, *J* = 7.9, 4.8 Hz, 1H), 7.11 – 7.03 (m, 4H), 6.93 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.87 – 6.81 (m, 4H), 6.79 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 8.3, 2.3 Hz, 1H), 3.79 (s, 6H), 3.69 (s, 3H), 2.00 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.0 (CH_3), 52.5 (CH_3), 55.8 (CH_3), 115.0 (CH), 117.6 (CH), 121.7 (CH), 121.8 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (C_{quart}), 129.7 (CH), 133.2 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 138.0 (CH), 141.3 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 151.8 (CH), 156.4 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 456 (5), 455 (29), 454 ($[M]^+$, 100), 440 (16), 439 ($[C_{27}H_{23}N_2O_4]^+$, 61), 395 ($[C_{25}H_{23}N_2O_2]^+$, 17), 197 (23), 190 (31), 167 ($[C_{12}H_9N]^+$, 10), 85 (11), 71 (25), 59 ($[C_2H_3O_2]^+$, 13), 57 (28), 56 (19).

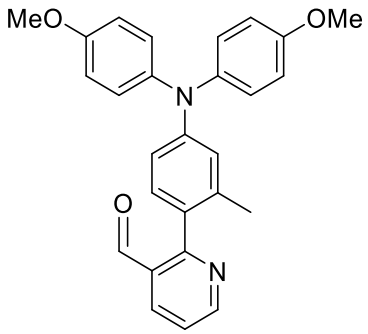
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3037 (w), 2833 (w), 1732 (m), 1720 (m), 1602 (m), 1500 (s), 1438 (m), 1425 (m), 1263 (m), 1236 (s), 1180 (m), 1132 (m), 1087 (m), 1031 (s), 827 (s), 785 (s).

Smp.: 51.5 – 52.3 °C.

R_f = 0.27 (PE/Aceton 4:1).

EA: ber. C: 73.99, H: 5.77, N: 6.16 gef. C: 73.73, H: 5.91, N: 5.93.

5.3.5.2 Darstellung von 2-(4(-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methyl-phenyl)nicotinaldehyd (16b)



16b

$C_{27}H_{24}N_2O_3$

[424.50]

In Anlehnung an AAV5 wurde 5 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (5:1) durchgeführt. Es wurden 100 mg (47 %) eines hellgrünen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ = 9.87 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 8.87 (dd, *J* = 4.7, 1.9 Hz, 1H), 8.25 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1H), 7.54 (ddd, *J* = 7.8, 4.7, 0.9 Hz, 1H), 7.15 – 7.12 (m, 4H), 7.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.96 – 6.92 (m, 4H), 6.83 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.08 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.4 (CH_3), 55.7 (CH_3), 115.7 (CH), 117.6 (CH), 121.6 (CH), 123.3 (CH), 128.4 (CH), 129.5 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 132.7 (CH), 135.5 (CH), 138.3 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 150.5 (C_{quart}), 154.2 (CH), 157.5 (C_{quart}), 163.9 (C_{quart}), 192.0 (CH).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 426 (5), 425 (29), 424 ([M]$^+$, 100), 410 (11), 409 ([$C_{26}H_{21}N_2O_3$]$^+$, 41), 396 (12), 395 ([$C_{26}H_{23}N_2O_2$]$^+$, 31), 381 (13), 228 ([$C_{14}H_{14}NO_2$]$^+$, 3), 197 (24), 196 ([$C_{13}H_{10}NO$]$^+$, 3), 190 (21), 167 (22), 154 (11), 97 (12), 71 (10), 57 (13).

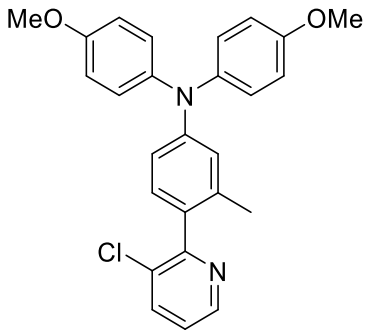
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2833 (w), 2358 (w), 1693 (m), 1602 (m), 1575 (m), 1500 (s), 1438 (m), 1427 (m), 1381 (m), 1325 (m), 1298 (m), 1236 (s), 1180 (m), 1028 (m), 833 (m), 813 (m), 804 (m).

Smp.: 99.7 – 101.3 °C.

R_f = 0.13 (PE/EE 5:1).

EA: ber. C:76.40, H: 5.70, N: 6.60 gef. C: 76.55, H: 5.76, N. 6.42.

5.3.5.3 Darstellung von 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (16c)



16c

$C_{26}H_{23}ClN_2O_2$

[430.93]

In Anlehnung an **AAV5** wurde 22 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (5:1) durchgeführt. Es wurden 80 mg (37 %) eines violetten Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.58 (dd, *J* = 4.6, 1.5 Hz, 1H), 7.94 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.1, 4.6 Hz, 1H), 7.14 – 7.08 (m, 4H), 7.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.96 – 6.90 (m, 4H), 6.78 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* 8.4, 2.7 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.01 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.9 (CH_3), 55.7 (CH_3), 116.2 (CH), 118.1 (CH), 121.4 (CH), 124.3 (CH), 127.6 (CH), 130.8 (CH), 131.5 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 138.9 (CH), 141.2 (C_{quart}), 148.4 (CH), 150.0 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}), 158.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 432 (33), 431 (28), 430 ($[M]^+$, 100), 417 (23), 416 (18), 415 ($[C_{25}H_{20}ClN_2O_2]^+$, 75), 395 ($[C_{26}H_{23}N_2O_2]^+$, 2), 273 ($[C_{18}H_{13}N_2O]^+$, 2), 198 (18), 190 (19), 167 (12), 166 (12).

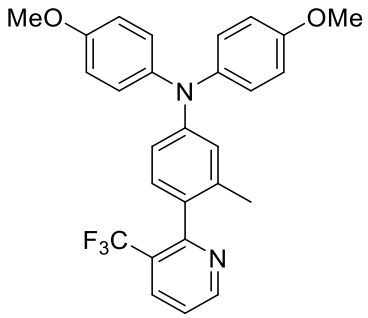
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2833 (w), 1604 (m), 1502 (s), 1463 (m), 1438 (m), 1415 (m), 1323 (m), 1298 (m), 1263 (m), 1236 (s), 1178 (m), 1031 (s), 1022 (m), 815 (s), 800 (s), 781 (m), 763 (m), 603 (m).

Smp.: 103.5 – 104.8 °C.

R_f = 0.20 (PE/EE 5:1).

EA: ber. C: 72.47, H. 5.38, N: 6.50 gef. C: 72.54, H: 5.38, N: 6.31.

5.3.5.4 Darstellung von *N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-3-methyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (16d)



16d
$C_{27}H_{23}F_3N_2O_2$
[464.49]

In Anlehnung an **AAV5** wurde 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (7:1 und 2:1) durchgeführt. Es wurden 86 mg (37 %) eines rosagrauen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.87 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 8.23 (dd, *J* = 8.6, 1.6 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J* = 8.0, 4.7 Hz, 1H), 7.14 – 7.06 (m, 4H), 7.01 – 6.89 (m, 5H), 6.78 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.69 (dd, *J* = 8.3, 2.4 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 1.91 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.0 (CH_3), 55.7 (CH_3), 115.7 (CH), 115.9 (CH), 120. 4 (CH), 121.2 (q, *J* =3.0 Hz, CH), 127.9 (CH), 130.3 (CH), 135.9 (q, *J* = 4.8 Hz, C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 150.1 (CH), 152.6 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 466 ([M]$^+$, 4), 465 ([M]$^+$, 26), 464 ([M]$^+$, 100), 450 (19), 449 (74), 228 ([$C_{14}H_{14}NO_2$]$^+$, 2), 197 (23), 190 (21), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 5), 146 ([C_6H_3FN]$^+$, 2).

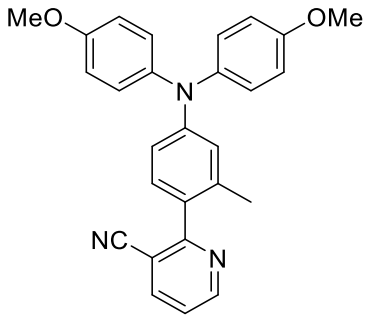
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2997 (w), 2924 (w), 1604 (m), 1587 (m), 1500 (s), 1440 (s), 1238 (s), 1159 (m), 1134 (s), 1116 (s), 1107 (m), 1080 (m), 1037 (m), 1026 (s), 831 (m), 817 (s), 788 (m).

Smp.: 106.2 – 107.3 °C.

R_f = 0.47 (PE/EE 2:1).

EA: ber. C: 69.82, H: 4.99, N: 6.03 gef. C:70.04, H: 5.23, N:5.90.

5.3.5.5 Darstellung von 2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (16e)



16e
$C_{27}H_{23}N_3O_2$
[421.50]

In Anlehnung an **AAV5** wurde 22 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (3:1) durchgeführt. Es wurden 138 mg (65 %) eines grauen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.87 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1H), 8.27 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.54 (dd, *J* = 7.9, 4.9 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.18 – 7.11 (m, 4H), 6.99 – 6.91 (m, 4H), 6.78 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 8.1, 2.7 Hz, 1H), 3.81 (s, 6H), 2.14 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.3 (CH_3), 55.7 (CH_3), 110.3 (C_{quart}), 115.7 (CH), 116.6 (CH), 118.0 (C_{quart}), 121.1 (CH), 122.5 (CH), 128.4 (CH), 130.1 (C_{quart}), 131.5 (CH), 138.0 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 142.0 (CH), 150.8 (C_{quart}), 153.1 (CH), 157.6 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 423 ([M]$^+$, 4), 422 ([M]$^+$, 29), 421 ([M]$^+$, 100), 407 (22), 406 ([$C_{25}H_{20}N_3O_2$]$^+$, 76), 193 ([$C_{13}H_9N_2$]$^+$, 2).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3078 (w), 2999 (w), 2954 (w), 2833 (w), 1598 (m), 1504 (s), 1471 (m), 1446 (m), 1423 (m), 1330 (m), 1296 (m), 1265 (m), 1234 (s), 1178 (m), 1105 (m), 1029 (s), 875 (m), 821 (m), 775 (m).

Smp.: 167.3 – 168.3 °C.

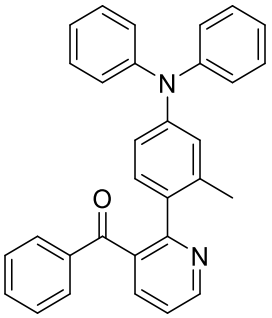
R_f = 0.26 (PE/EE 3:1).

EA: ber. C: 76.94, H: 5.50, N: 9.97 gef. C: 76.93, H: 5.63, N: 9.78.

5.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV6

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 169 mg, 500 µmol) oder 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**5**, 199 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) zugegeben und bei –78 °C 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 650 µmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 25.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67.0 mg, 600 µmol) und (2-Brompyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**17**, 131 mg, 500 µmol) wurde bei 80 °C 3 – 4 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE oder PE/Aceton gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der ausgefallene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.6.1 Darstellung von (2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (18a)



18a

$C_{31}H_{24}N_2O$

[440.55]

In Anlehnung an **AAV6** wurde 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin unter 4 h langem Rühren umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (5:1) durchgeführt. Es wurden 150 mg (68 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.85 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 1H), 8.04 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.62 – 7.49 (m, 4H), 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 4H), 7.05 – 6.98 (m, 2H), 6.91 – 6.82 (m, 5H), 6.69 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.62 (dd, *J* =8.2, 2.4 Hz, 1H), 2.16 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.2 (CH_3), 121.8 (CH), 122.7 (CH), 123.7 (CH), 124.7 (CH), 126.6 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 132.3 (CH), 133.6 (CH), 135.0 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 137.8 (CH), 138.5 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}), 151.4 (CH), 158.7 (C_{quart}), 197.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 442 (6), 441 (32), 440 ([M]$^+$, 100), 439 (16), 364 (13), 363 ([$C_{25}H_{19}N_2O$]$^+$, 55), 336 (24), 335 ([$C_{24}H_{19}N_2$]$^+$, 78), 256 (11), 168 ([$C_{10}H_{12}N$]$^+$, 21), 167 ([$C_{12}H_9N$]$^+$, 66), 166 (19), 105 ([C_7H_5O]$^+$, 15) 77 ([C_6H_5]$^+$, 37).

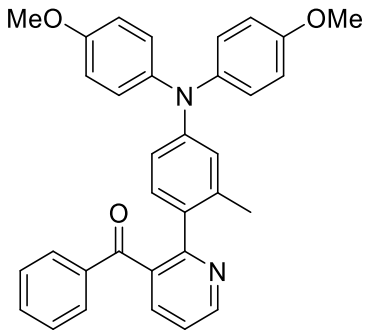
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3034 (w), 1660 (s), 1591 (s), 1577 (s), 1556 (m), 1489 (s), 1448 (m), 1423 (s), 1317 (s), 1278 (s), 1259 (s), 1153 (m), 923 (m), 786 (m), 752 (s), 694 (s).

Smp.: 64.8 – 67.0 °C.

R_f = 0.20 (PE/EE 5:1).

EA: ber. C: 84.52, H: 5.49, N: 6.36, gef. C: 84.25, H: 5.66, N: 6.16.

5.3.6.2 Darstellung von (2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (18b)



18b

$C_{33}H_{28}N_2O_3$

[500.60]

In Anlehnung an **AAV6** wurde 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin unter 3 h langem Rühren umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/Aceton (4:1) durchgeführt. Es wurden 120 mg (48 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.82 (dd, *J* = 4.8, 1.8 Hz, 1H), 8.00 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.60 – 7.49 (m, 4H), 7.44 – 7.36 (m, 2H), 6.86 (s, 8H), 6.78 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.53 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.46 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 3.78 (s, 6H), 2.13 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.4 (CH_3), 55.7 (CH_3), 115.5 (CH), 118.4 (CH), 122.4 (CH), 123.2 (CH), 127.1 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 132.0 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.5 (CH), 136.5 (C_{quart}), 137.6 (CH), 138.0 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}), 151.2 (CH), 157.0 (C_{quart}), 159.0 (C_{quart}), 197.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 502 (7), 501 (33), 500 ([M]$^+$, 100), 486 (14), 485 ([$C_{32}H_{25}N_2O_3$]$^+$, 44), 423 ([$C_{30}H_{19}N_2O$]$^+$, 13), 395 ([$C_{26}H_{23}N_2O_2$]$^+$, 18), 335 (27), 320 (24), 167 (15), 105 ([C_7H_5O]$^+$, 15), 77 ([C_6H_5]$^+$, 16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 1660 (m), 1600 (m), 1500 (s), 1421 (m), 1317 (m), 1236 (s), 1178 (m), 1031 (s), 827 (s), 786 (m), 711 (s), 696 (s).

Smp.: 68.2 – 70.5 °C.

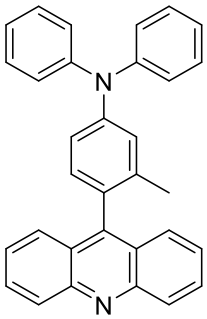
R_f = 0.34 (PE/Aceton 4:1).

EA: ber. C: 79.18, H: 5.64, N: 5.60 gef. C: 78.91, H: 5.79, N: 5.45.

5.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV7

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 169 mg, 500 µmol) oder 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**5**, 199 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt. Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) zugegeben und bei –78 °C 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 650 µmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 25.0 µmol), Natriumhydroxid (23.0 mg, 600 µmol), 9-Bromacridin (**19**, 129 mg, 500 µmol) und Toluol (3 mL) wurde bei 100 °C 23 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE (3:1) gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.7.1 Darstellung von 4-(Acridin-9-yl)-3-methyl-*N,N*,diphenylaniline (20a)



20a

$C_{32}H_{24}N_2$

[436.56]

In Anlehnung an **AAV7** wurde 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**) umgesetzt. Es wurden 90 mg (41 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.23 (dt, *J* = 8.8, 1.0 Hz, 2H), 7.88 – 7.80 (m, 2H), 7.69 (dt, *J* = 8.8, 1.2 Hz, 2H), 7.52 – 7.51 (m, 2H), 7.42 – 7.34 (m, 4H), 7.27 – 7.17 (m, 6H), 7.11 (tt, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 3H), 1.77 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.0 (CH_3), 121.5 (CH), 124.2 (CH), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 130.1 (C_{quart}), 130.4 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 132.0 (CH), 138.6 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 149.2 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 438 (3), 437 (32), 436 ($[M]^+$, 100), 435 (11), 178 ($[C_{13}H_8]^+$, 12), 168 ($[C_{12}H_{10}N]^+$, 4), 77 ($[C_6H_5]^+$, 15)

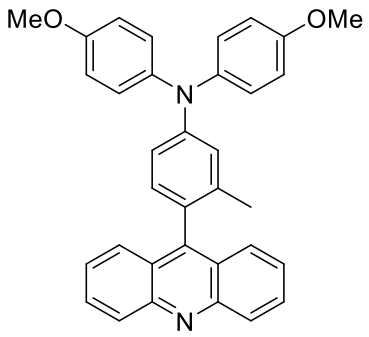
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (w), 2355 (w), 1589 (m), 1516 (m), 1487 (s), 1435 (m), 1321 (m), 1261 (s), 752 (s), 732 (m), 698 (s), 634 (m).

Smp.: 182.6 – 183.8 °C.

R_f = 0.48 (PE/EE 3:1).

EA: ber. C: 88.04, H: 5.54, N: 6.42 gef. C: 88.13, H: 5.63, N: 6.34.

5.3.7.2 Darstellung von 4-(Acridin-9-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (20b)



20b

$C_{34}H_{28}N_2O_2$

[496.61]

In Anlehnung an **AAV7** wurde 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**5**) umgesetzt. Es wurden 180 mg (72 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.22 (dt, *J* = 8.8, 1.1 Hz, 2H), 7.87 – 7.79 (m, 2H), 7.68 (dt, *J* = 8.8, 1.5 Hz, 2H), 7.56 – 7.49 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 4H), 7.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.02 – 6.94 (m, 5H), 6.91 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 6H), 1.73 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.1 (CH_3), 55.7 (CH_3), 115.8 (CH), 117.8 (CH), 121.5 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (C_{quart}), 127.5 (C_{quart}), 128.1 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 131.7 (CH), 138.1 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}), 150.3 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 498 (6), 497 (40), 496 ([M]$^+$, 100), 482 (21), 481 ([$C_{33}H_{25}N_2O_2$]$^+$, 61), 320 (10), 248 (25), 240 (23).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3045 (w), 2949 (w), 2833 (w), 1602 (w), 1502 (s), 1465 (w), 1261 (w), 1242 (s), 1180 (w), 1037 (m), 821 (s), 750 (s), 655 (m), 624 (m).

Smp.: 168.0 – 170.5 °C.

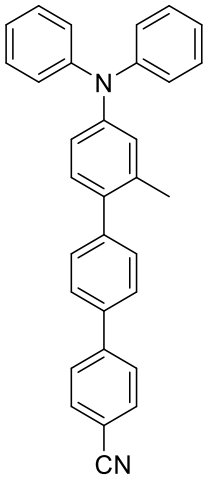
R_f = 0.36 (PE/EE 3:1).

EA: ber. C: 82.23, H: 5.68, N: 5.64 gef. C: 81.96, H: 5.75, N: 5.36.

5.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV8

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**3**, 169 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) zugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 550 µmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (56.0 mg, 50.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67.0 mg, 600 µmol) oder Natriumhydroxid (23.0 mg, 600 µmol), dem Biaryl (**21**, 500 µmol) und ggf. Toluol (3 mL) wurde bei 80 – 100 °C 19 bzw. 24 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.8.1 Darstellung von 4''-(Diphenylamino)-2''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonitril (22a)



22a

$C_{32}H_{24}H_2$

[436.56]

In Anlehnung an **AAV8** wurde unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat bei 80 °C 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (40:1) durchgeführt. Es wurden 130 mg (60 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.99 – 7.86 (m, 4H), 7.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.38 -7.27 (m, 4H), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz,1 H), 7.15 – 7.03 (m, 6H), 7.01 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.94 (dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz, 1H), 2.24 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.9 (CH_3), 111.7 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 122.2 (CH), 123.9 (CH), 125.2 (CH), 126.3 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.3 (CH), 130.9 (CH), 131.5 (CH), 133.6 (CH), 136.4 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 438 ($[M]^+$, 4), 437 ($[M]^+$, 26), 436 ($[M]^+$, 100), 421 ($[C_{31}H_{21}N_2]^+$, 3), 178 ($[C_{13}H_8N]^+$, 1), 168 ($[C_{12}H_{10}N]^+$, 1), 77 ($[C_6H_5]^+$, 3).

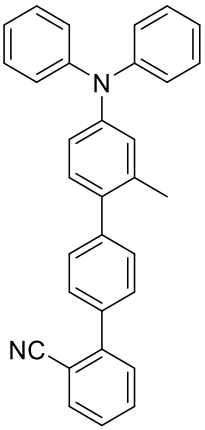
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3062 (w), 1589 (m), 1485 (s), 1392 (w), 1296 (w), 1271 (m), 1004 (w), 815 (s), 748 (s), 696 (s).

Smp.: 161.8 – 163.3 °C.

R_f = 0.13 (PE/EE 40:1).

EA: ber. C: 88.04, H: 5.54, N: 6.42 gef. C: 87.85, H: 5.68 N: 6.41.

5.3.8.2 Darstellung von 4‘‘-(Diphenylamino)-2“-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (22b)



22b

$C_{32}H_{24}N_2$

[436.56]

In Anlehnung an **AAV8** wurde unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat bei 80 °C 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (20:1) durchgeführt. Es wurden 50 mg (23 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.91 (dd, *J* =7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.82 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.74 – 7.67 (m, 3H), 7.61 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.37 – 7.28 (m, 4H), 7.24 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.15 – 7.04 (m, 6H), 7.02 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, 1H), 2.26 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 20.9 (CH_3), 111.9 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 122.2 (CH), 123.9 (CH), 125.2 (CH), 126.2 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 131.1 (CH), 131.6 (CH), 134.1 (CH), 134.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 438 ([M]$^+$, 5), 437 ([M]$^+$, 25), 436 ([M]$^+$, 100), 268 ([$C_{20}H_{14}$]$^+$, 1), 255 ([$C_{20}H_{15}$]$^+$, 7), 240 ([$C_{19}H_{12}$]$^+$, 1), 210 (10), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 2), 165 ([$C_{13}H_9$]$^+$, 2).

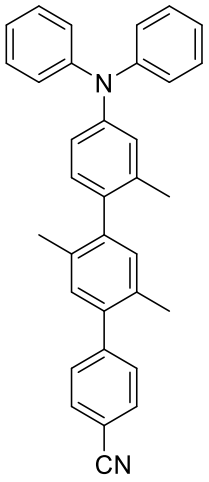
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2360 (w), 2223 (w), 2160 (w),1593 (m), 1489 (m), 1475 (m), 1300 (m), 1280 (m), 837 (m), 748 (s), 692 (s).

Smp.: 163.5 – 164.7 °C.

R_f = 0.37 (PE/EE 20:1).

EA: ber. C: 88.04, H: 5.54, N: 6.42 gef. C: 88.19, H: 5.58, N: 6.29.

5.3.8.3 Darstellung von 4''-(Diphenylamino)-2',2'',5'-trimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonitril (22c)



22c

$C_{34}H_{28}N_2$

[464.61]

In Anlehnung an **AAV8** wurde unter Verwendung von Natriumhydroxid und Toluol bei 100 °C 19 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (20:1) durchgeführt. Es wurden 110 mg (47 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.89 – 7.84 (m, 2H), 7.66 – 7.60 (m, 2H), 7.35 – 7.28 (m, 4H), 7.19 (s, 1H), 7.13 – 7.07 (m, 6H), 7.06 (m, 1H), 7.02 (m, 2H), 6.93 (dd, *J* = 8.2, 2.6 Hz, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.01 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 19.5 (CH_3), 20.0 (CH_3), 20.2 (CH_3), 111.5 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 122.2 (CH), 123.7 (CH), 125.0 (CH), 126.0 (CH), 130.2 (CH), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 131.8 (CH), 132.7 (CH), 132.9 (CH), 133.0 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 148.8 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 466 ([M]$^+$, 5), 465 ([M]$^+$, 31), 464 ([M]$^+$, 100), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 10), 167 (10), 77 ([C_6H_5]$^+$, 4).

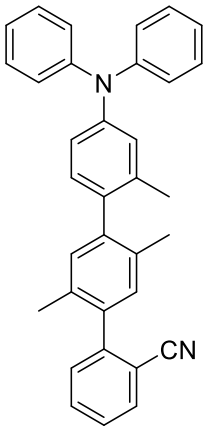
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2918(w), 2227 (m), 1589 (m), 1485 (s), 1446 (w), 1307 (w), 1278 (m), 1244 (w), 1174 (w), 1078 (w), 1028 (w), 904 (w), 852 (s), 738 (s), 694 (s), 667 (m).

Smp.: 173.5 – 174.7 °C.

R_f = 0.34 (PE/EE 20:1).

EA: ber. C: 87.90, H: 6.07, N: 6.03 gef. C: 87.74, H: 5.99, N: 5.87.

5.3.8.4 Darstellung von 4''-(Diphenylamino)-2',2'',5'-trimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2-carbonitril (22d)



22d

$C_{34}H_{28}N_2$

[464.61]

In Anlehnung an **AAV8** wurde unter Verwendung von Natriumhydroxid und Toluol bei 100 °C 19 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (20:1) durchgeführt. Es wurden 110 mg (47 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.78 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.67 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.48 (td, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 7.30 – 7.25 (m, 4H), 7.14 – 7.09 (m, 6H), 7.05 – 7.00 (m, 4H), 6.94 (dd, *J* = 8.1, 2.5 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.02 (s, 3H).

^{13}C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 19.5 (CH_3), 19.5 (CH_3), 20.1 (CH_3), 113.2 (C_{quart}), 121.7 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (C_{quart}), 124.5 (CH), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 127.9 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 132.0 (CH), 132.9 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 466 ([M]$^+$, 2), 465 ([M]$^+$, 10), 464 ([M]$^+$, 34),362 ([$C_{27}H_{24}N$]$^+$, 3), 361 (26), 360 (100), 359 (11), 206 ([$C_{15}H_{12}N$]$^+$, 2), 168 ([$C_{12}H_{10}N$]$^+$, 5), 167 (10), 77 ([C_6H_5]$^+$, 8).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3057 (w), 2360 (w), 1587 (m), 1487 (s), 1440 (w), 1273 (m), 1261 (m), 1188 (w), 758 (s), 696 (s), 667 (s), 601 (s).

Smp.: 169.3 – 170.7 °C.

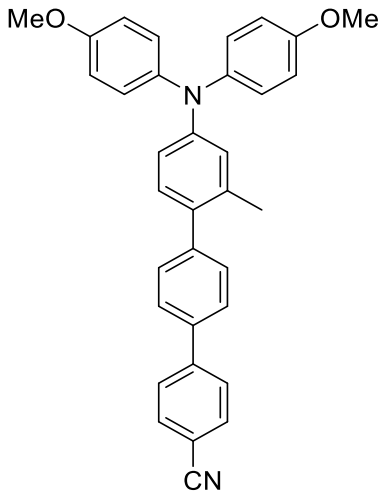
R_f = 0.17 (PE/EE 30:1).

EA: ber. C: 87.90, H: 6.07, N: 6.03 gef. C: 88.03, H: 6.18, N: 5.91.

5.3.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV9

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**5**, 199 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78°C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) zugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 550 µmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (56.0 mg, 50.0 µmol), Kalium-*tert*-butanolat (67.0 mg, 600 µmol) oder Natriumhydroxid (23.0 mg, 600 µmol), dem Biaryl (**21**, 500 µmol) und ggf. Toluol (3 mL) wurde bei 80 – 100 °C 19 bzw. 21 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.9.1 Darstellung von 4''-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonitril (23a)



23a

$C_{34}H_{28}N_2O_2$

[496.61]

In Anlehnung an **AAV9** wurde unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat bei 80 °C 21 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (8:1) durchgeführt. Es wurden 110 mg (44 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.97 – 7.91 (m, 2H), 7.90 – 7.85 (m, 2H), 7.82 – 7.77 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.13 – 7.04 (m, 5H), 6.96 – 6.88 (m, 4H), 6.82 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.75 (dd, *J* = 8.4, 2.5 Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.20 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21. (CH_3), 55.7 (CH_3), 111.7 (C_{quart}), 115.6 (CH), 118.6 (CH), 119.3 (C_{quart}), 122.6 (C_{quart}), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 133.6 (CH), 136.6 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 498 ([M]$^+$, 6), 497 ([M]$^+$, 33), 496 ([M]$^+$, 100), 482 (15), 481 ([$C_{33}H_{25}N_2O_2$]$^+$, 49), 262 (17), 248 (19), 183 (20), 107 ([C_7H_7O]$^+$, 4), 77 ([C_6H_5]$^+$, 4).

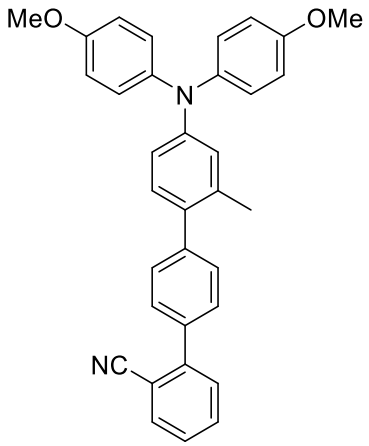
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3037 (w), 2922 (w), 1604 (m), 1500 (s), 1485 (s), 1463 (m), 1442 (m), 1323 (m), 1290 (m), 1238 (s), 1180 (m), 1107 (m), 1031 (s), 1006 (m), 825 (s), 810 (m), 719 (m), 603 (m).

Smp.: 159.3 – 159.8 °C.

R_f = 0.26 (PE/EE 8:1).

EA: ber. C: 82.23, H: 5.68, N: 5.64 gef. C: 82.22, H: 5.66, N: 5.41.

5.3.9.2 Darstellung von 4''-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2''-methyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2-carbonitril (23b)



23b

$C_{34}H_{28}N_2O_2$

[496.61]

In Anlehnung an **AAV9** wurde unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat bei 100 °C 21 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (8:1) durchgeführt. Es wurden 140 mg (58 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.90 (ddd, *J* = 7.7, 1.4, 0.6 Hz, 1H), 7.80 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.72 – 7.63 (m, 3H), 7.59 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.53 – 7.47 (m, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.12 – 7.05 (m, 4H), 6.96 – 6.88 (m, 4H), 6.82 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.22 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.0 (CH_3), 55.7 (CH_3), 111.9 (C_{quart}), 115.7 (CH), 118.6 (CH), 119.3 (C_{quart}), 122.6 (CH), 127.7 (CH), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 131.1 (CH), 131.3 (CH), 133.9 (C_{quart}), 134.1 (CH), 134.7 (CH), 136.6 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 145.7 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 498 ($[M]^+$, 6), 497 ($[M]^+$, 30), 496 ($[M]^+$, 100), 483 ($[C_{33}H_{25}N_2O_2]^+$, 3), 482 ($[C_{33}H_{25}N_2O_2]^+$, 17), 481 ($[C_{33}H_{25}N_2O_2]^+$, 53), 262 (13), 248 (16), 213 ($[C_{13}H_{11}NO_2]^+$, 198 ($[C_{12}H_8NO_2]^+$, 5), 197 ($[C_{13}H_{11}NO]^+$, 5), 183 ($[C_{12}H_8NO]^+$, 13), 121 ($[C_7H_7NO]^+$, 8), 103 ($[C_7H_4N]^+$, 10).

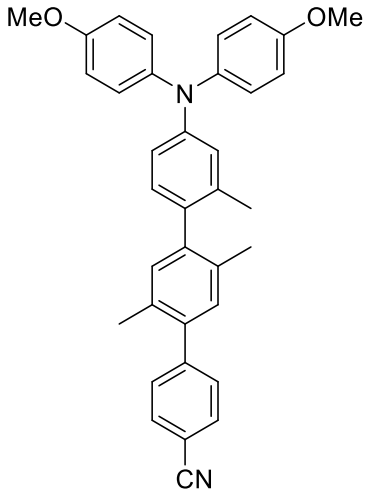
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2220 (w), 1611 (m), 1601 (m), 1558 (w), 1543 (w), 1497 (s), 1476 (m), 1458 (w), 1441 (m), 1342 (m), 1290 (m), 1242 (s), 1204 (w), 1179 (m), 1161 (w), 1125 (w), 1030 (s), 1007 (w), 814 (s), 777 (s), 731 (m).

Smp.: 144.3 – 145.5 °C.

R_f = 0.25 (PE/EE 8:1).

HR-MS (ESI): ber. für $[C_{34}H_{28}N_2O_2+H]^+$ *m/z*: 496.2145; gef. 496.2156.

5.3.9.3 Darstellung von 4''-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2',2'',5'-trimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonitril (23c)



23c

$C_{36}H_{32}N_2O_2$

[524.66]

In Anlehnung an **AAV9** wurde unter Verwendung von Natriumhydroxid und Toluol bei 100 °C 21 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (8:1) durchgeführt. Es wurden 190 mg (72 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.90 – 7.83 (m, 2H), 7.67 – 7.59 (m, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.12 – 7.04 (m, 5H), 6.97 – 6.88 (m, 5H), 6.84 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.75 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.26 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.97 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 19.5 (CH_3), 20.0 (CH_3), 20.3 (CH_3), 55.7 (CH_3), 111.4 (C_{quart}), 115.6 (CH), 118.6 (CH), 119.5 (C_{quart}), 122.3 (CH), 127.5 (CH), 130.7 (CH), 131.1 (CH), 131.7 (CH), 132.8 (CH), 132.9 (CH), 134.2 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 526 ($[M]^+$, 7), 525 ($[M]^+$, 35), 524 ($[M]^+$, 100), 511 ($[C_{35}H_{29}N_2O_2]^+$, 3), 510 ($[C_{35}H_{29}N_2O_2]^+$, 17), 509 ($[C_{35}H_{29}N_2O_2]^+$, 49), 262 (18), 255 ($[C_{19}H_{12}N]^+$, 13), 253 ($[C_{19}H_9N]^+$, 1), 242 ($[C_{18}H_{11}N]^+$, 2), 241 ($[C_{18}H_{11}N]^+$, 4), 239 ($[C_{18}H_9N]^+$, 5).

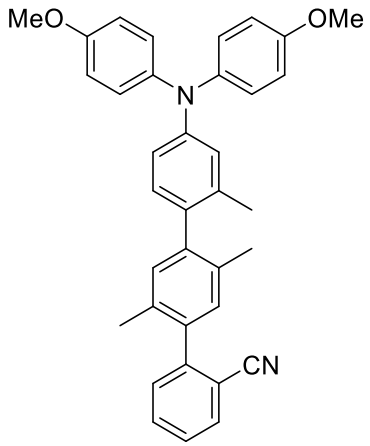
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3007 (w), 2853 (w), 2226 (w), 2160 (w), 2149 (w), 1971 (w), 1605 (m), 1501 (s), 1485 (s), 1464 (m), 1454 (m), 1441 (m), 1402 (w), 1387 (w), 1323 (m), 1294 (m), 1236 (s), 1206 (m), 1179 (m), 1167 (m), 1105 (m), 1034 (s), 978 (w), 893 (w), 826 (s).

Smp.: 155.2 – 157.4 °C.

R_f = 0.43 (PE/EE 8:1).

EA: ber. für $C_{36}H_{32}N_2O_2$: C: 82.41, H: 6.15, N: 5.34; gef. C: 82.18, H: 6.18, N: 5.18.

5.3.9.4 Darstellung von 4''-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2',2'',5'-trimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2-carbonitril (23d)



23d

$C_{36}H_{32}N_2O_2$

[524.66]

In Anlehnung an **AAV9** wurde unter Verwendung von Natriumhydroxid und Toluol bei 100 °C 21 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (10:1) durchgeführt. Anschließend wurde aus *n*-Hexan und Aceton umkristallisiert. Es wurden 170 mg (66 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.89 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.79 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.61 (td, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.14 (s, 1H), 7.12 – 7.05 (m, 5H), 6.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.95 – 6.88 (m, 4H), 6.84 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 8.2, 2.6 Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.17 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.98 (s, 3H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 19.5 (CH_3), 19.5 (CH_3), 20.3 (CH_3), 55.7 (CH_3), 113.7 (C_{quart}), 115.6 (CH), 118.5 (CH), 118.7 (C_{quart}), 122.3 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 131.7 (CH), 132.4 (CH), 133.5 (C_{quart}), 133.7 (CH), 133.8 (CH), 134.2 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 526 ([M]$^+$, 7), 525 ([M]$^+$, 36), 524 ([M]$^+$, 100), 511 ([$C_{35}H_{29}N_2O_2$]$^+$, 4), 510 ([$C_{35}H_{29}N_2O_2$]$^+$, 14), 509 ([$C_{35}H_{29}N_2O_2$]$^+$, 50), 465 ([$C_{33}H_{23}N_2O$]$^+$, 2), 421 ([$C_{32}H_{23}N$]$^+$, 2), 405 ([$C_{29}H_{25}NO$]$^+$, 4), 262 (16), 255 ([$C_{19}H_{12}N$]$^+$, 9), 254 ([$C_{19}H_{12}N$]$^+$, 18), 240 ([$C_{19}H_{12}$]$^+$, 2), 198 ([$C_{13}H_{11}NO$]$^+$, 4).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2833 (w), 1601 (m), 1504 (s), 1493 (s), 1479 (m), 1464 (m), 1441 (m), 1422 (w), 1389 (w), 1331 (m), 1290 (m), 1238 (s), 1204 (w), 1186 (m), 1167 (w), 1155 (w), 1117 (w), 1107 (m), 1036 (s), 833 (m), 818 (s), 773 (s).

Smp.: 166.3 – 166.5 °C.

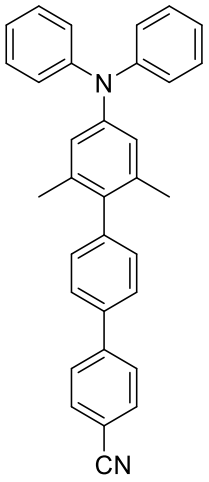
R_f = 0.46 (PE/EE 5:1).

EA: ber. für $C_{36}H_{32}N_2O_2$: C: 82.41, H: 6.15, N: 5.34; gef. C: 82.33, H: 6.03, N: 5.36.

5.3.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV10

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 4-Brom-3,5 dimethyl-*N,N*-diphenylanilin (**7**, 176 mg, 500 µmol) in THF (3 mL) vorgelegt und auf –78 °C gekühlt (Trockeneis/Aceton). Dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium (550 µmol) zugegeben und 15 min lang gerührt. Anschließend wurde Trimethylborat (70.0 µL, 550 µmol) hinzugefügt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ (28.0 mg, 250. µmol), Natriumhydroxid (23.0 mg, 600 µmol), dem Biaryl (**21**, 500 µmol) und Toluol (3 mL) wurde bei 100 °C 23 bzw. 24 h lang gerührt. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Aceton verdünnt. Das Rohprodukt wurde auf Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/EE gereinigt. Anschließend wurde in *n*-Pentan suspendiert und der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet.

5.3.10.1 Darstellung von 4''-(Diphenylamino)-2'',6''-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonitril (24a)



24a

$C_{33}H_{26}N_2$

[450.59]

In Anlehnung an **AAV10** wurde bei 100 °C 23 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (30:1) durchgeführt. Es wurden 70 mg (29 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 8.02 – 7.95 (m, 2H), 7.93 – 7.83 (m, 4H), 7.39 – 7.26 (m, 6H), 7.13 – 7.00 (m, 6H), 6.85 (s, 2H), 1,98 (s, 6H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.2 (CH_3), 111.8 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 124.9 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 133.6 (CH), 136.9 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 452 (5), 451 (31), 450 ($[M]^+$, 100), 435 ($[C_{32}H_{23}N_2]^+$, 5), 420 ($[C_{31}H_{20}N_2]^+$, 5), 358 ($[C_{26}H_{18}N_2]^+$, 3), 274 ($[C_{20}H_{18}N]^+$, 14), 273 ($[C_{20}H_{18}N]^+$, 27), 272 ($[C_{20}H_{18}N]^+$, 5), 257 ($[C_{19}H_{15}N]^+$, 8), 256 ($[C_{20}H_{16}]^+$, 8), 217 (15), 180 ($[C_{14}H_{12}]^+$, 4), 179 ($[C_{13}H_9N]^+$, 5), 178 ($[C_{13}H_8N]^+$, 7), 168 ($[C_{12}H_{10}N]^+$, 6), 167 (10), 166 ($[C_{13}H_9]^+$, 8), 152 ($[C_{12}H_8]^+$, 4), 77 ($[C_6H_5]^+$, 5).

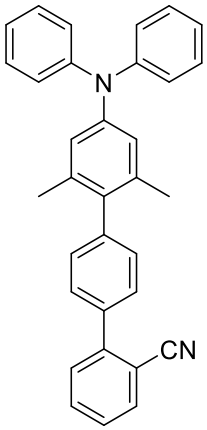
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (w), 2228 (m), 1605 (m), 1587 (s), 1479 (s), 1337 (s), 1323 (m), 1306 (m), 1290 (m), 1267 (s), 1225 (s), 1152 (m), 1005 (m), 856 (s), 824 (s), 754 (s), 698 (s), 648 (m).

Smp.: 200.3 – 200.7 °C.

R_f = 0.14 (PE/EE 30:1).

HR-MS (ESI): ber. für $[C_{33}H_{26}N_2+H]^+$ *m/z*: 451.2169; gef. 451.2161.

5.3.10.2 Darstellung von 4''-(Diphenylamino)-2'',6''-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2-carbonitril (24b)



24b

$C_{33}H_{26}N_2$

[450.59]

In Anlehnung an **AAV10** wurde bei 100 °C 24 h lang gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit PE/EE (30:1) durchgeführt. Anschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es wurden 80 mg (35 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ = 7.92 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.82 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 3H), 7.61 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.41 – 7.26 (m, 6H), 7.14 – 7.00 (m, 6H), 6.85 (s, 2H), 1.99 (s, 6H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ = 21.2 (CH_3), 112.0 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 125.0 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 130.7 (CH), 131.1 (CH), 134.1 (CH), 134.8 (CH), 136.9 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 145.8 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 452 (4), 451 (31), 450 ($[M]^+$, 100), 435 ($[C_{32}H_{23}N_2]^+$, 4), 420 ($[C_{31}H_{20}N_2]^+$, 4), 317 ($[C_{24}H_{15}N]^+$, 2), 281 ($[C_{20}H_{13}N_2]^+$, 2), 257 ($[C_{19}H_{15}N]^+$, 2), 256 ($[C_{20}H_{16}]^+$, 2), 217 (17), 179 ($[C_{13}H_9N]^+$, 2), 178 ($[C_{13}H_8N]^+$, 12), 168 ($[C_{12}H_{10}N]^+$, 2), 166 ($[C_{13}H_9]^+$, 3), 84 (19), 69 (16), 58 ($[C_3H_6O]^+$, 77), 56 (42).

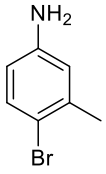
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (w), 2220 (w), 1589 (s), 1483 (s), 1473 (s), 1271 (s), 1219 (s), 1170 (m), 1004 (m), 860 (m), 839 (m), 756 (s), 698 (s), 655 (m), 644 (m).

Smp.: 181.0 – 181.3 °C.

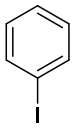
R_f = 0.17 (PE/EE 30:1).

HR-MS (ESI): ber. für $[C_{33}H_{26}N_2+H]^+$ *m/z*: 451.2169; gef. 451.2167.

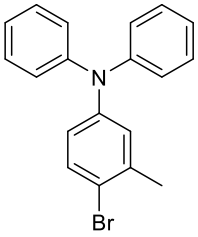
6 Molekülverzeichnis



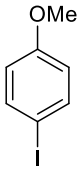
1



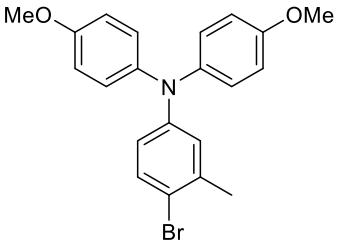
2



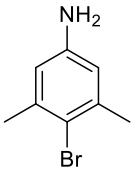
3



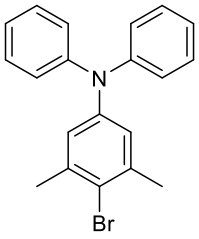
4



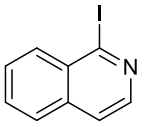
5



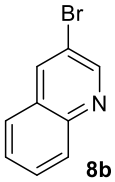
6



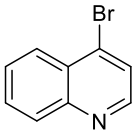
7



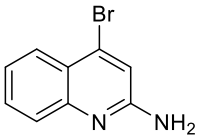
8a



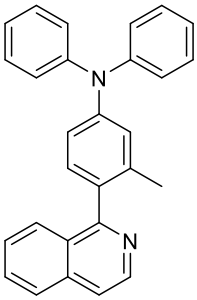
8b



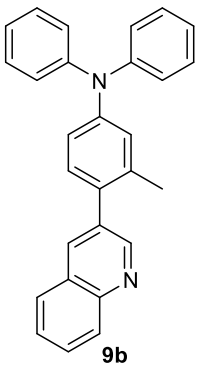
8c



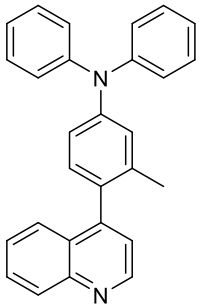
8d



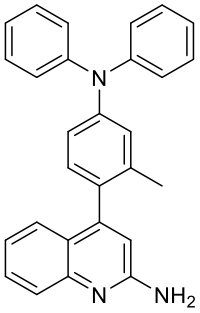
9a



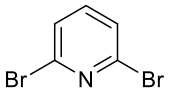
9b



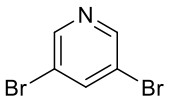
9c



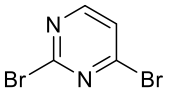
9d



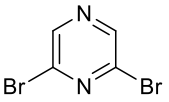
10a



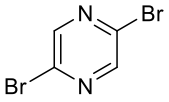
10b



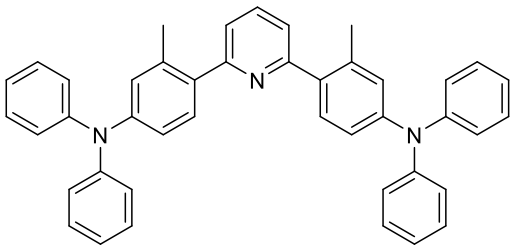
10c



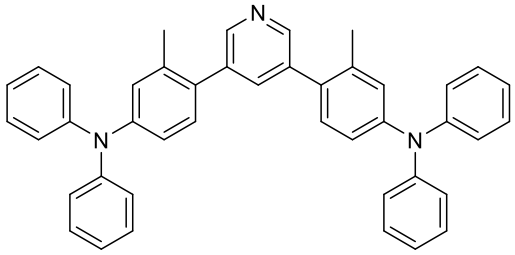
10d



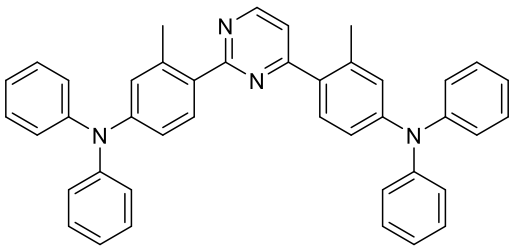
10e



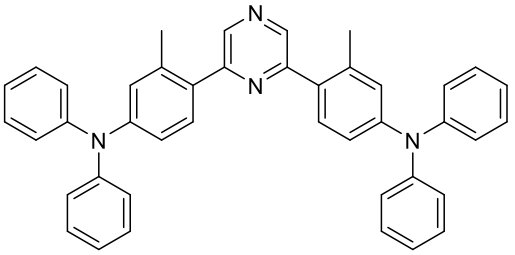
11a



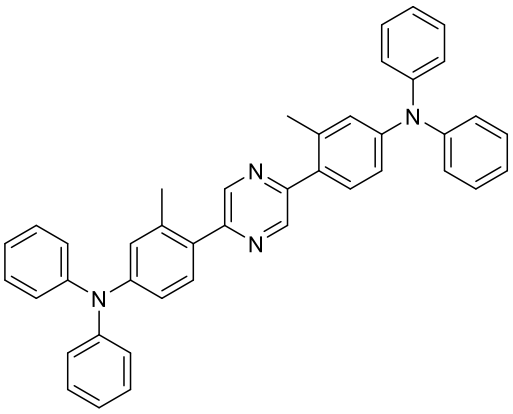
11b



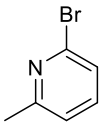
11c



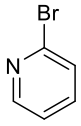
11d



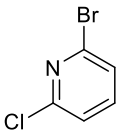
11e



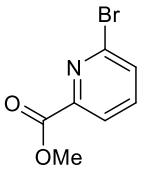
12a



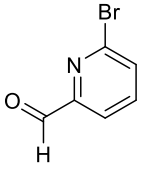
12b



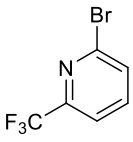
12c



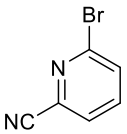
12d



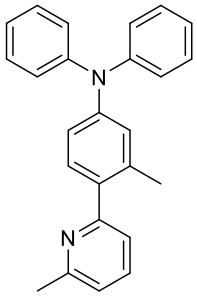
12e



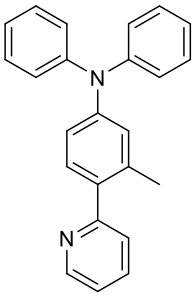
12f



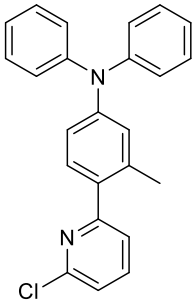
12g



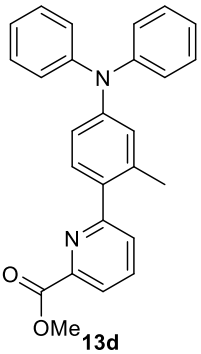
13a



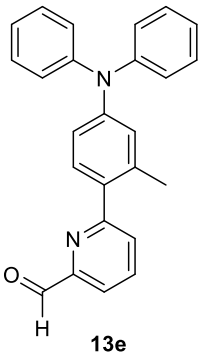
13b



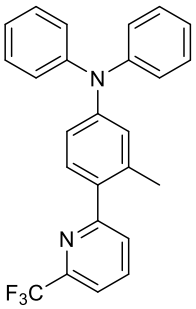
13c



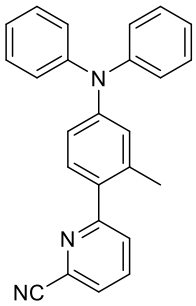
13d



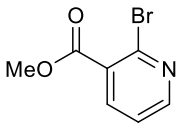
13e



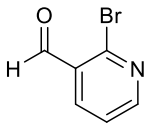
13f



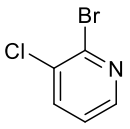
13g



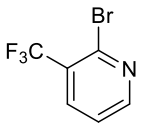
14a



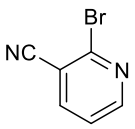
14b



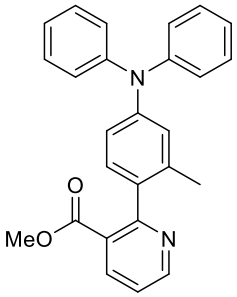
14c



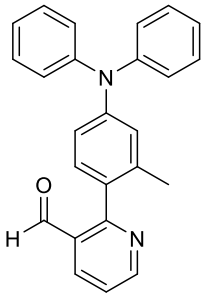
14d



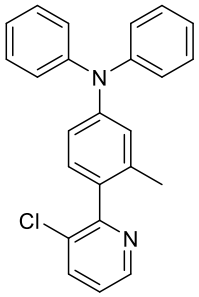
14e



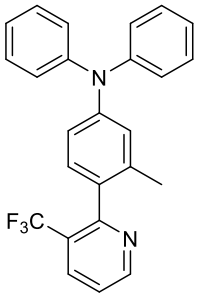
15a



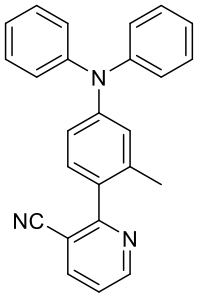
15b



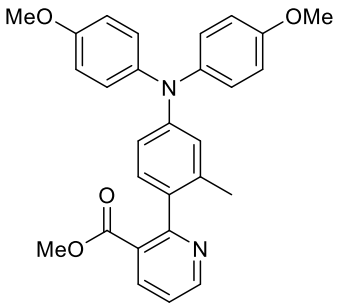
15c



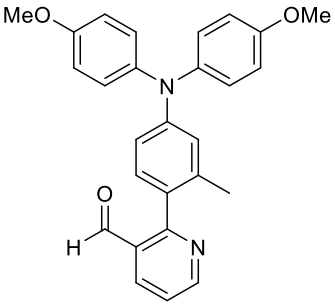
15d



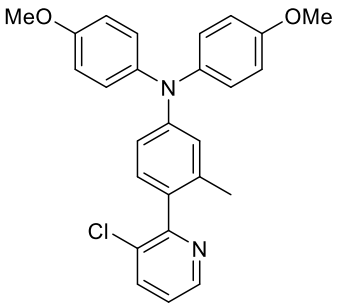
15e



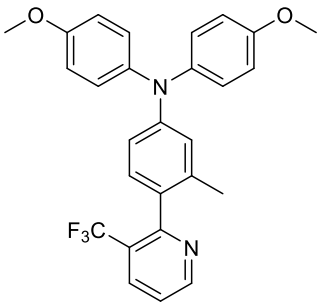
16a



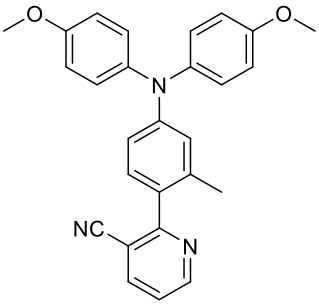
16b



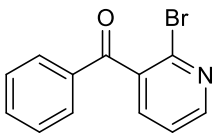
16c



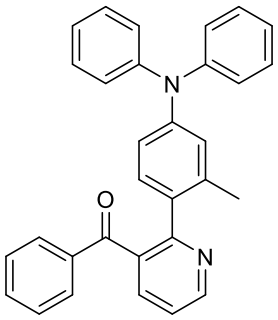
16d



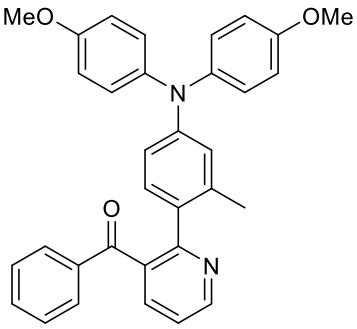
16e



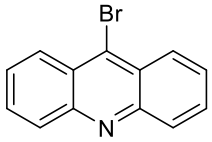
17



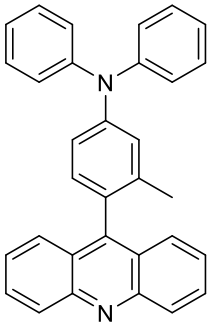
18a



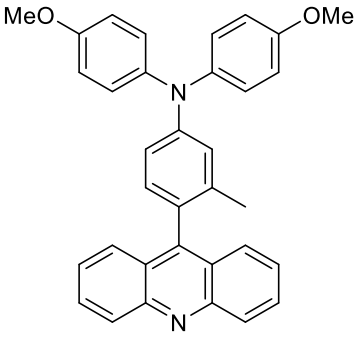
18b



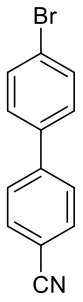
19



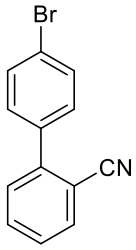
20a



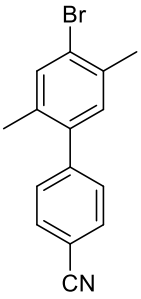
20b



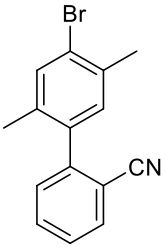
21a



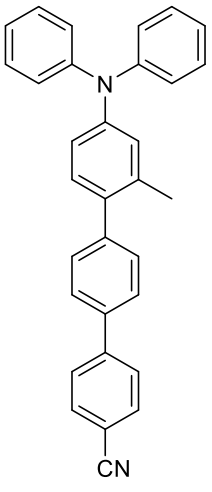
21b



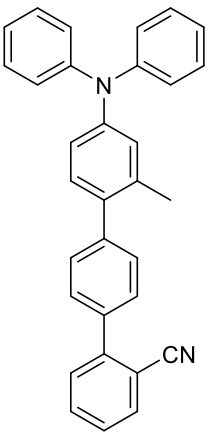
21c



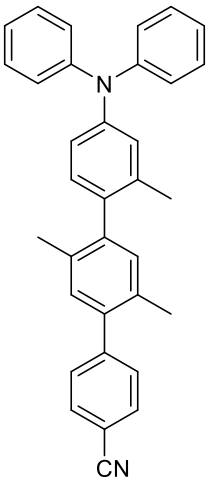
21d



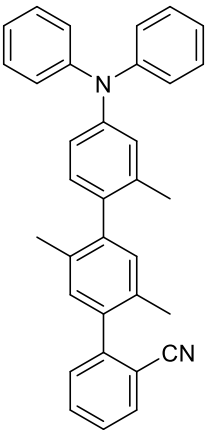
22a



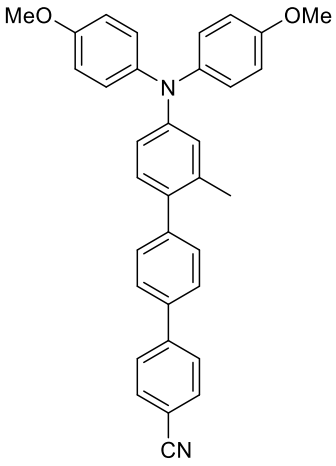
22b



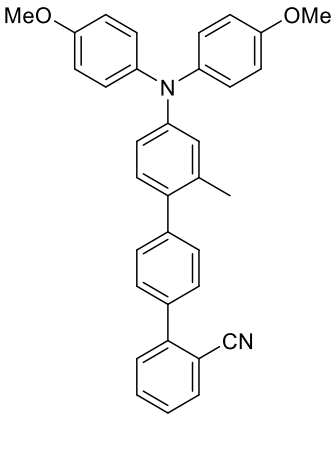
22c



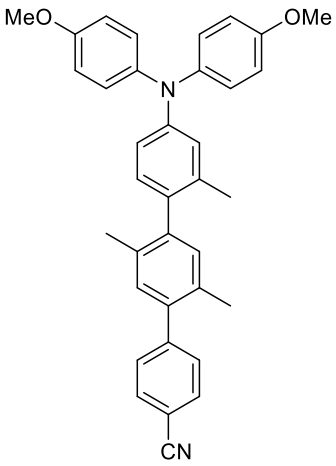
22d



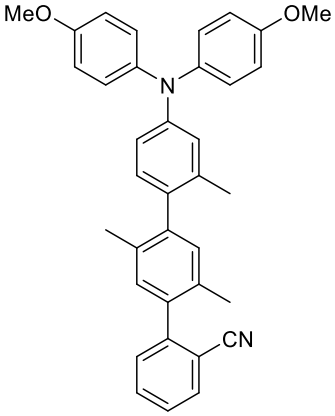
23a



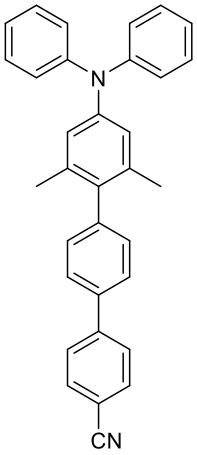
23b



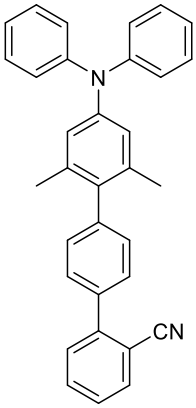
23c



23d



24a



24b

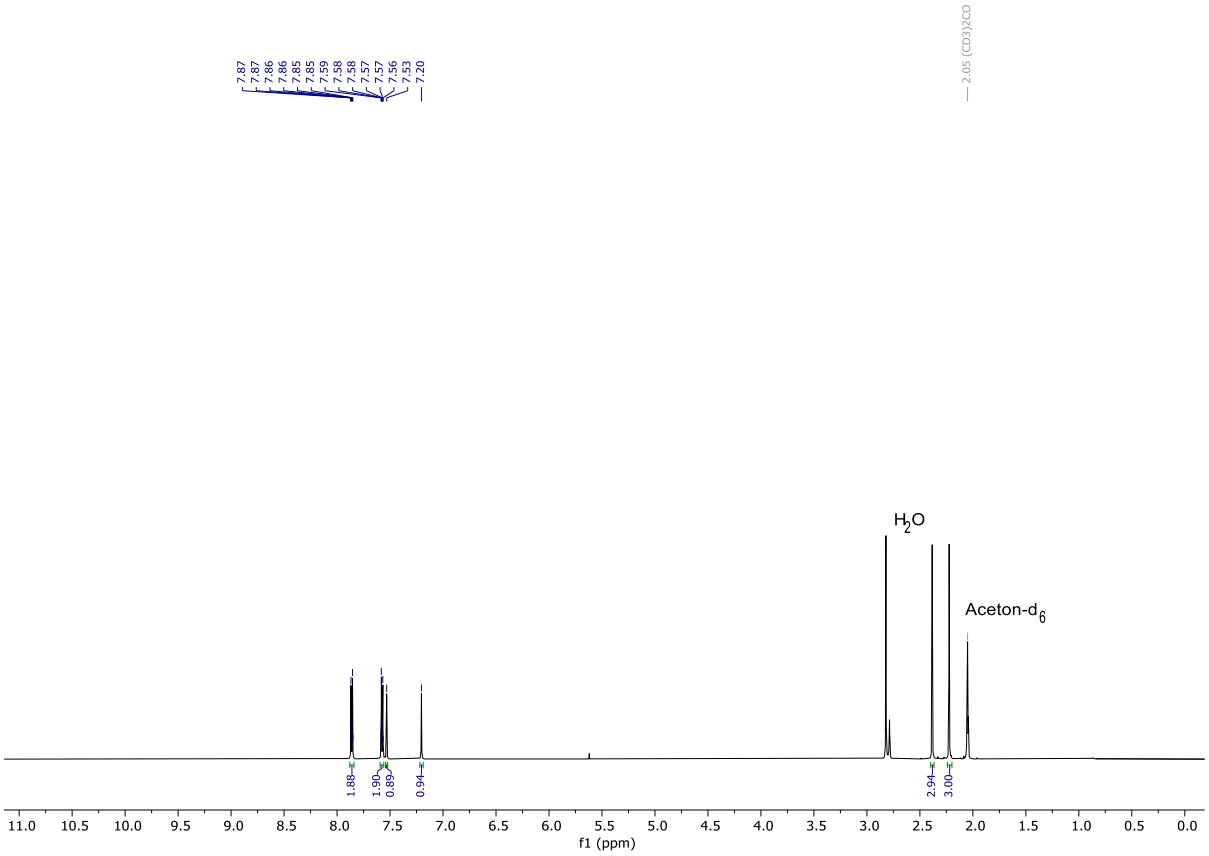
7 Konkordanzliste

3	JW020, JW023, JW031, JW036, JW041, JW048, JW054, JW056, JW070, JW071, JW090, JW096, JW098, JW101, JW105, JW107, JW108, JW111, JW113, JW123, JW130, JW136, JW140, JW146, JW154, JW158, JW161, JW178, JW182, JW187, JW192, JW195, JW227, JW262, JW273, JW290, JW316, JW319
5	JW168, JW254, JW274, JW275, JW283, JW286, JW298, JW304, JW308, JW312, JW314, JW320, BB01, BB06, BB09, BB11, BB17, BB19
7	JW163, JW193, JW261, BB14
9a	JW069
9b	JW067
9c	JW057
9d	JW058, JW099, JW103
11a	JW141, JW143, JW144, JW145, JW147,
11b	JW180
11c	JW155
11d	JW151, JW156
11e	JW153
13a	JW200, JW202
13b	JW076, JW100
13c	JW204
13d	JW068
13e	JW072, JW185
13f	JW087, JW102, JW206
13g	JW160, JW162
15a	JW266, JW267, JW270, JW282, JW301
15b	JW194, JW264
15c	JW219, JW220

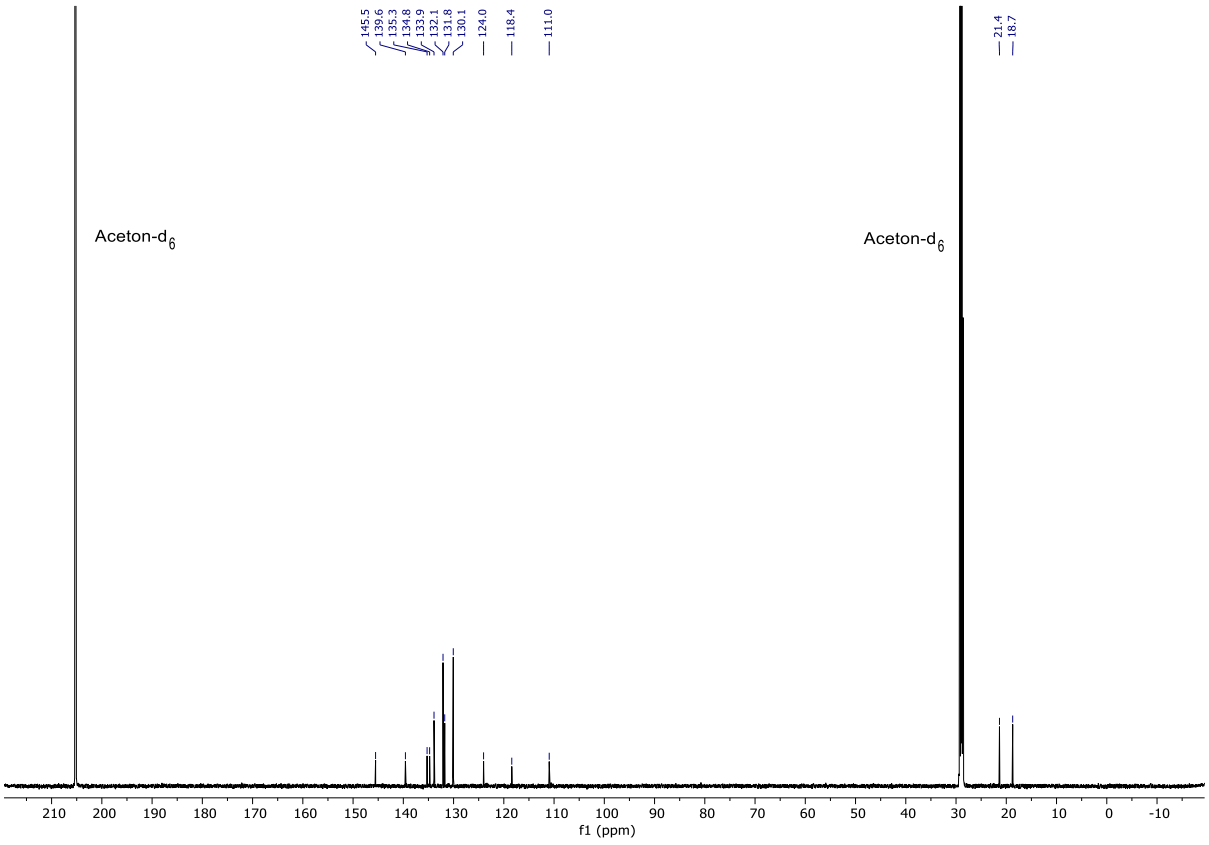
15d	JW224, JW228
15e	JW191, JW285
16a	JW271, JW303
16b	JW256, JW279, JW306
16c	JW278
16d	JW257
16e	JW255
17	JW294, JW296, JW315
18a	JW297, JW318
18b	JW299, JW300, JW317
20a	JW272
20b	JW276
21a	JW207, JW208, JW209, JW225, JW232, JW233, JW238, JW243, BB15
21b	JW215, JW231, JW265, JW287
21c	JW248, JW250
21d	JW221, JW222, JW230
22a	JW211, JW226, JW234, JW235, JW236, JW237, JW239, JW240, JW241, JW242, JW245, JW246
22b	JW223
22c	JW249, JW251
22d	JW247
23a	JW244
23b	BB08, BB10
23c	BB12, BB21
23d	BB05, BB20
24a	BB16, BB22
24b	BB18, BB23

8 NMR-Spektren

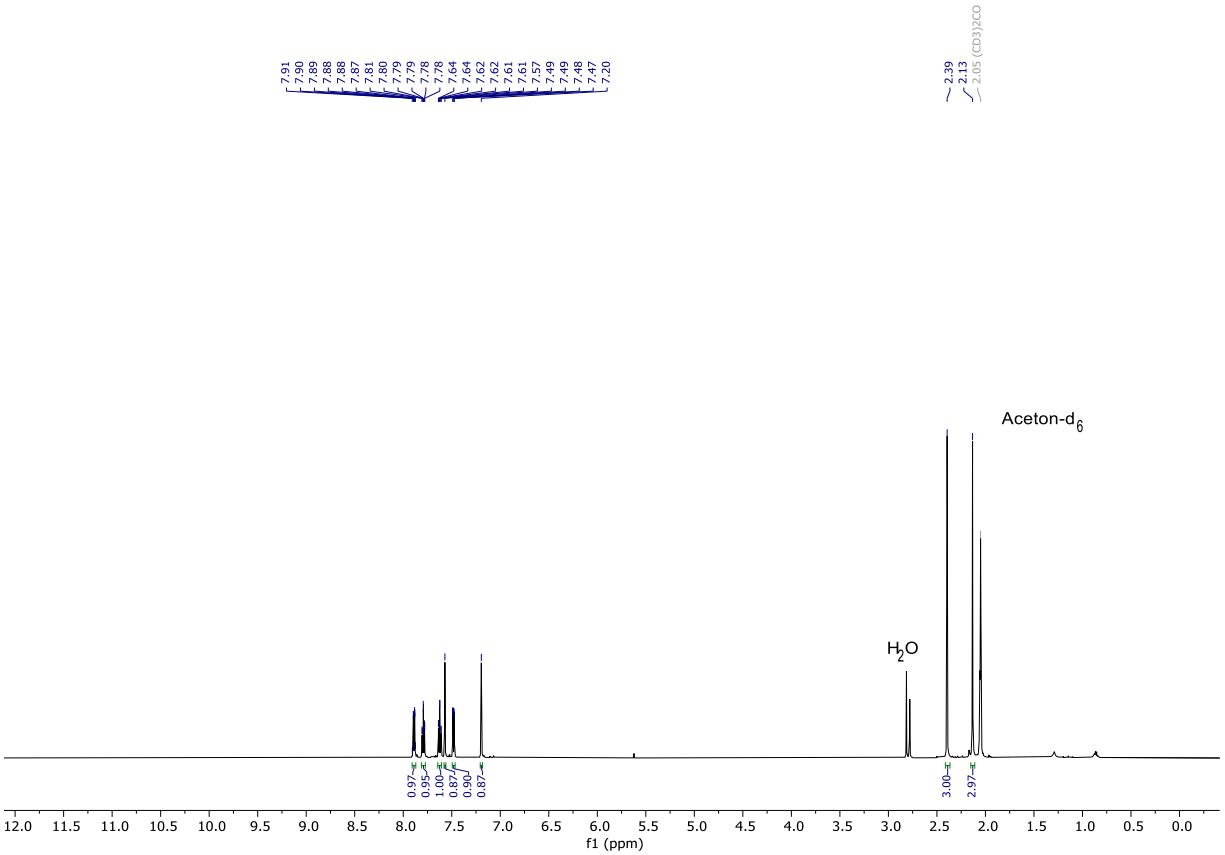
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (**21c**)



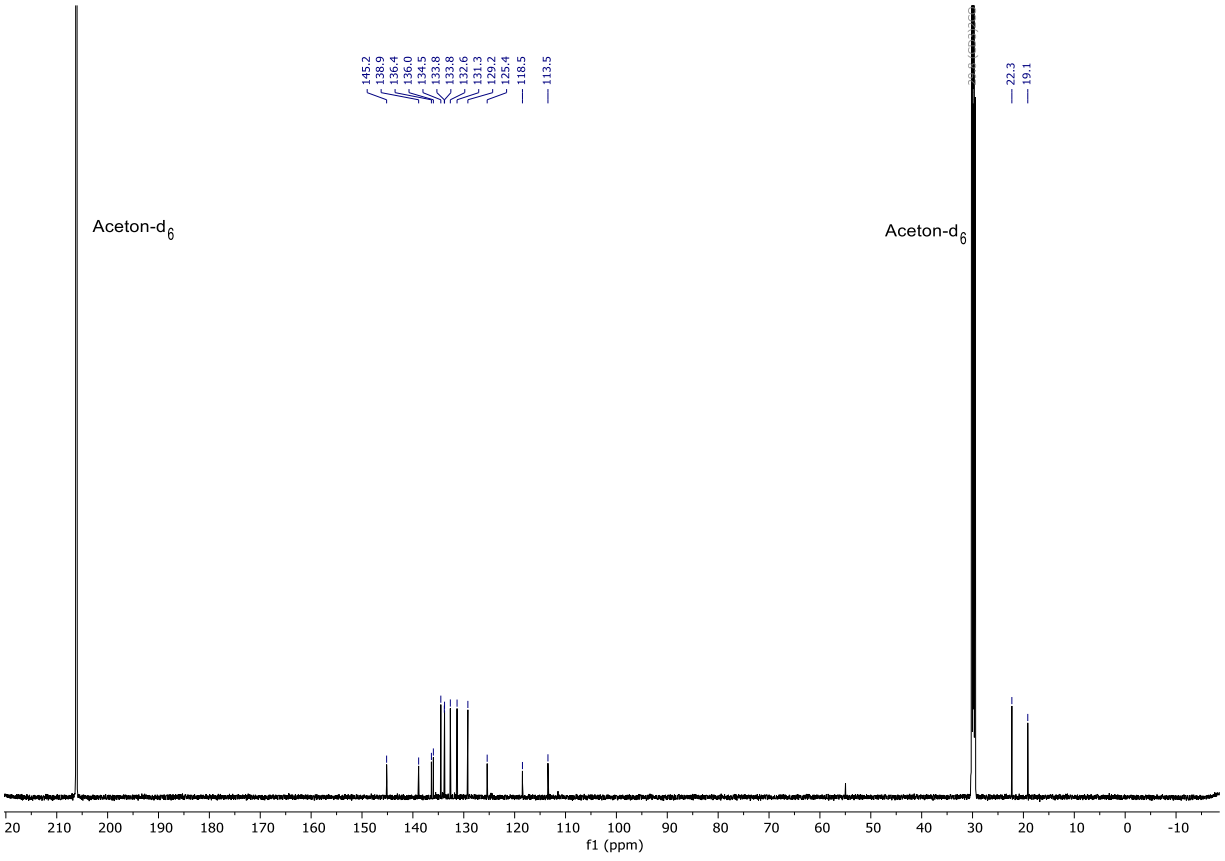
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4'-Brom-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril (**21c**)



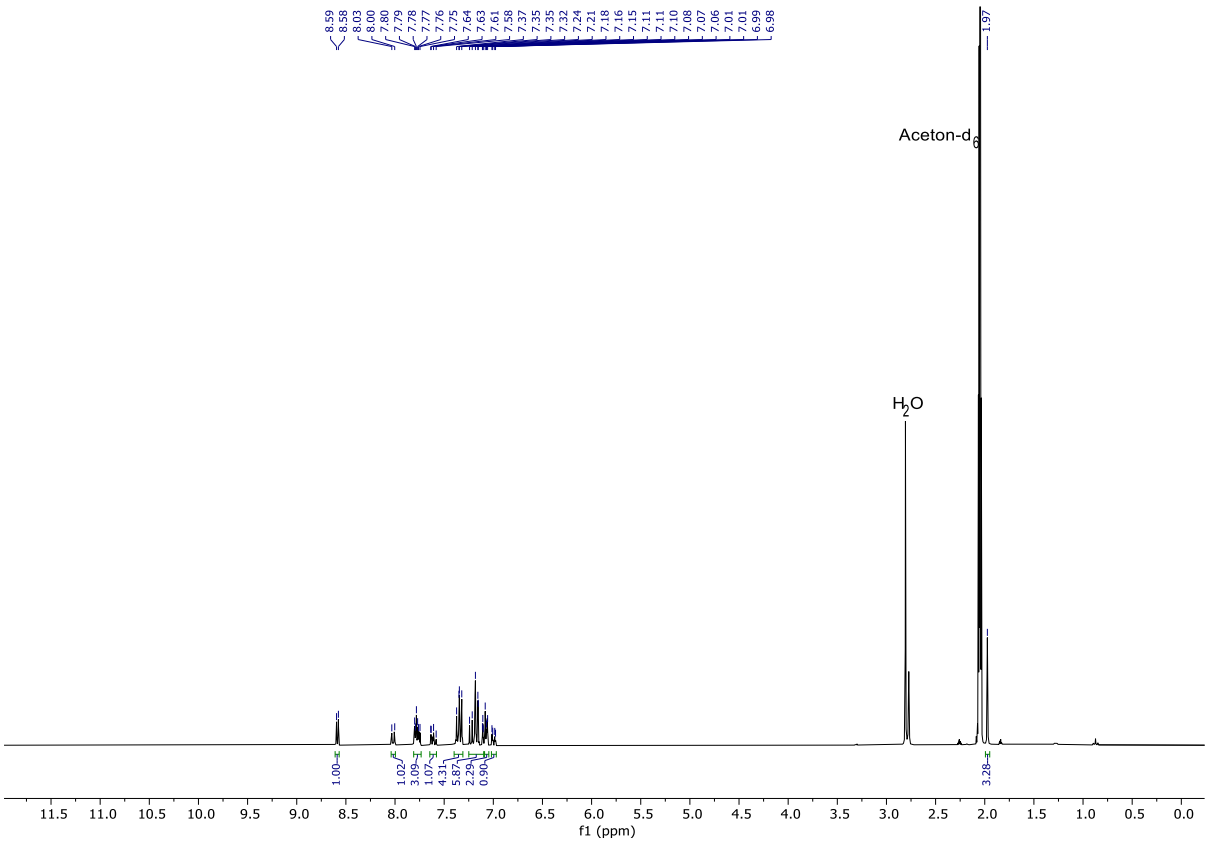
^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): 4‘-Brom-2‘,5‘-dimethyl-[1,1‘-biphenyl]-2-carbonitril (**21d**)



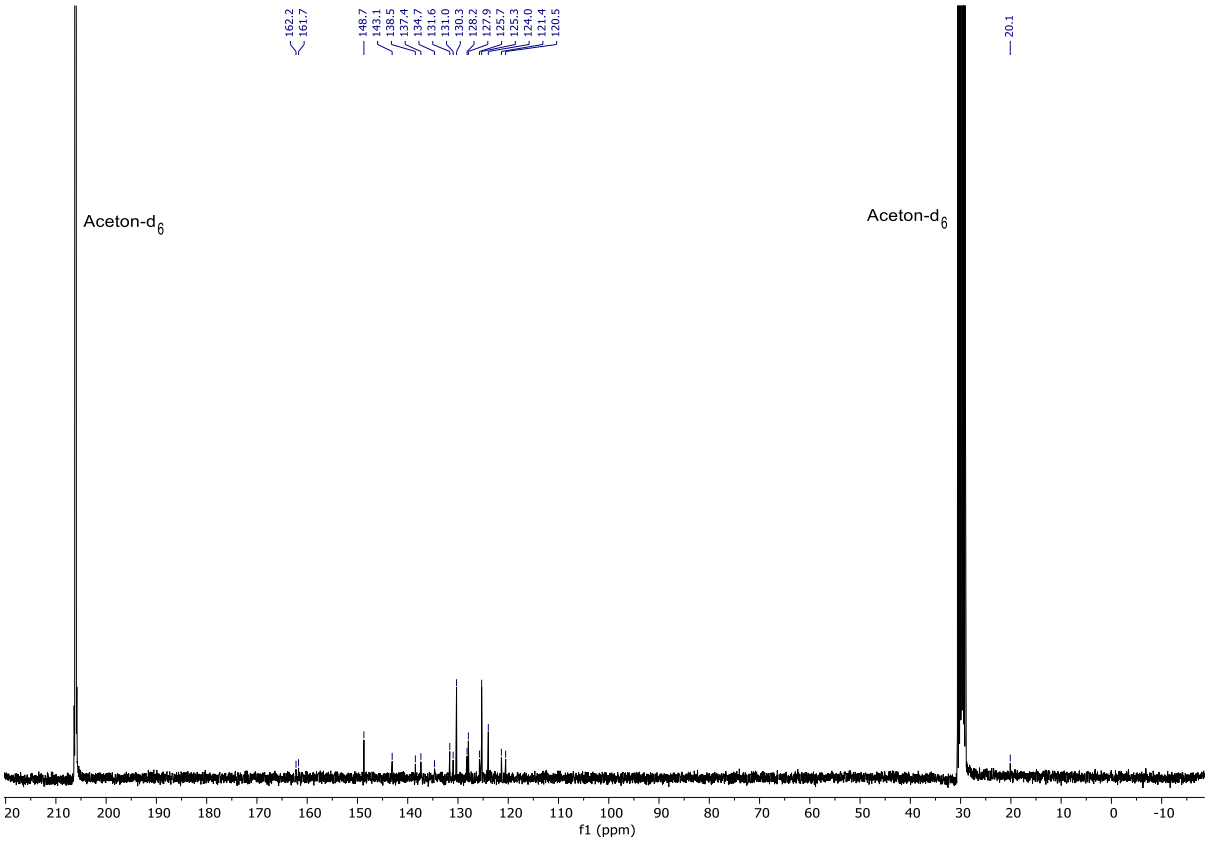
^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): 4‘-Brom-2‘,5‘-dimethyl-[1,1‘-biphenyl]-2-carbonitril (**21d**)



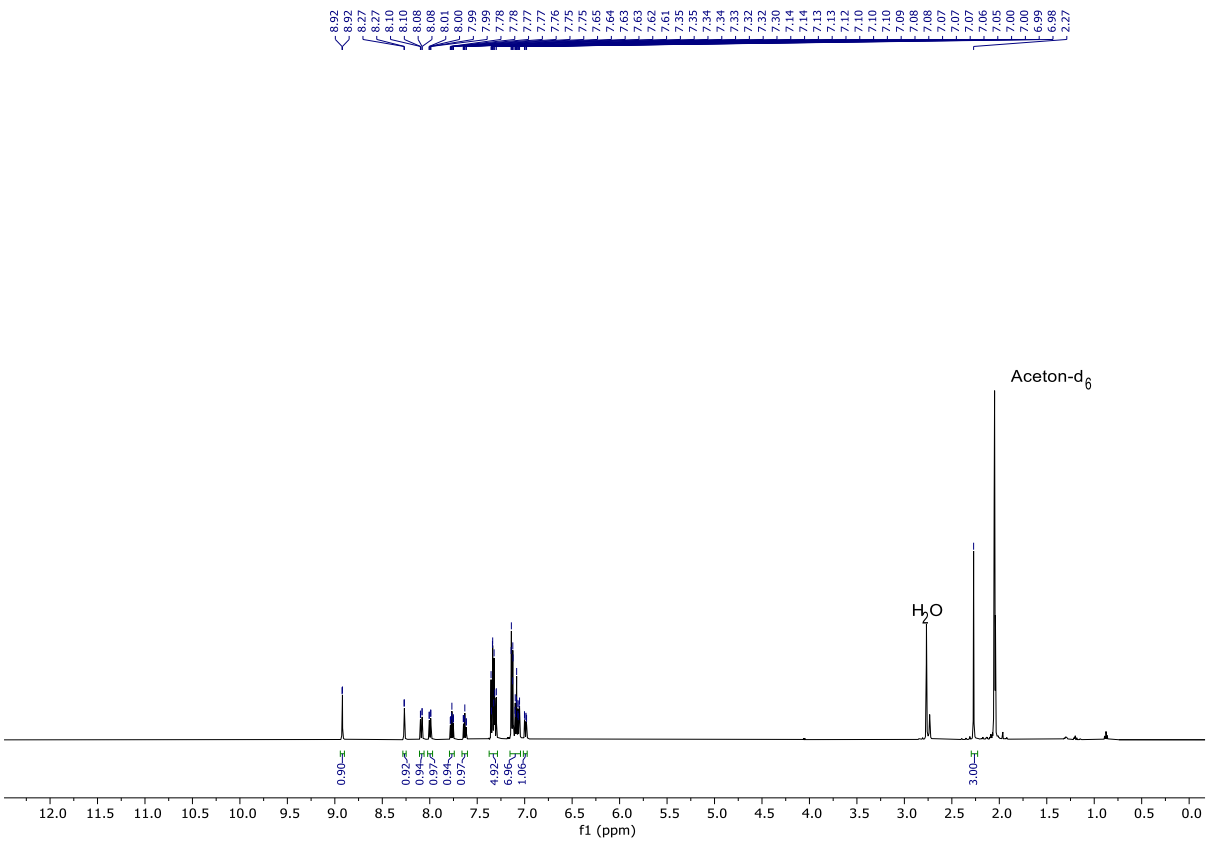
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4-(Isochinolin-1-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**9a**)



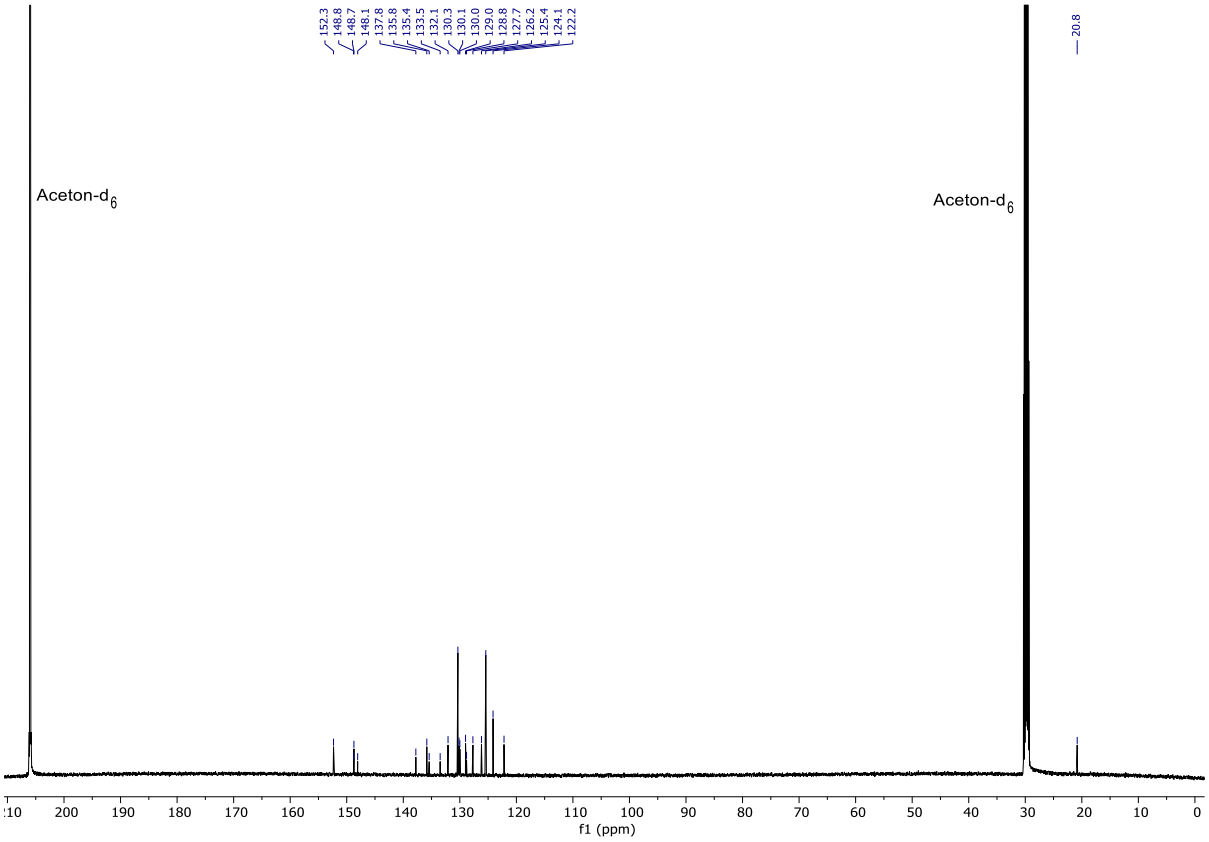
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4-(Isochinolin-1-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**9a**)



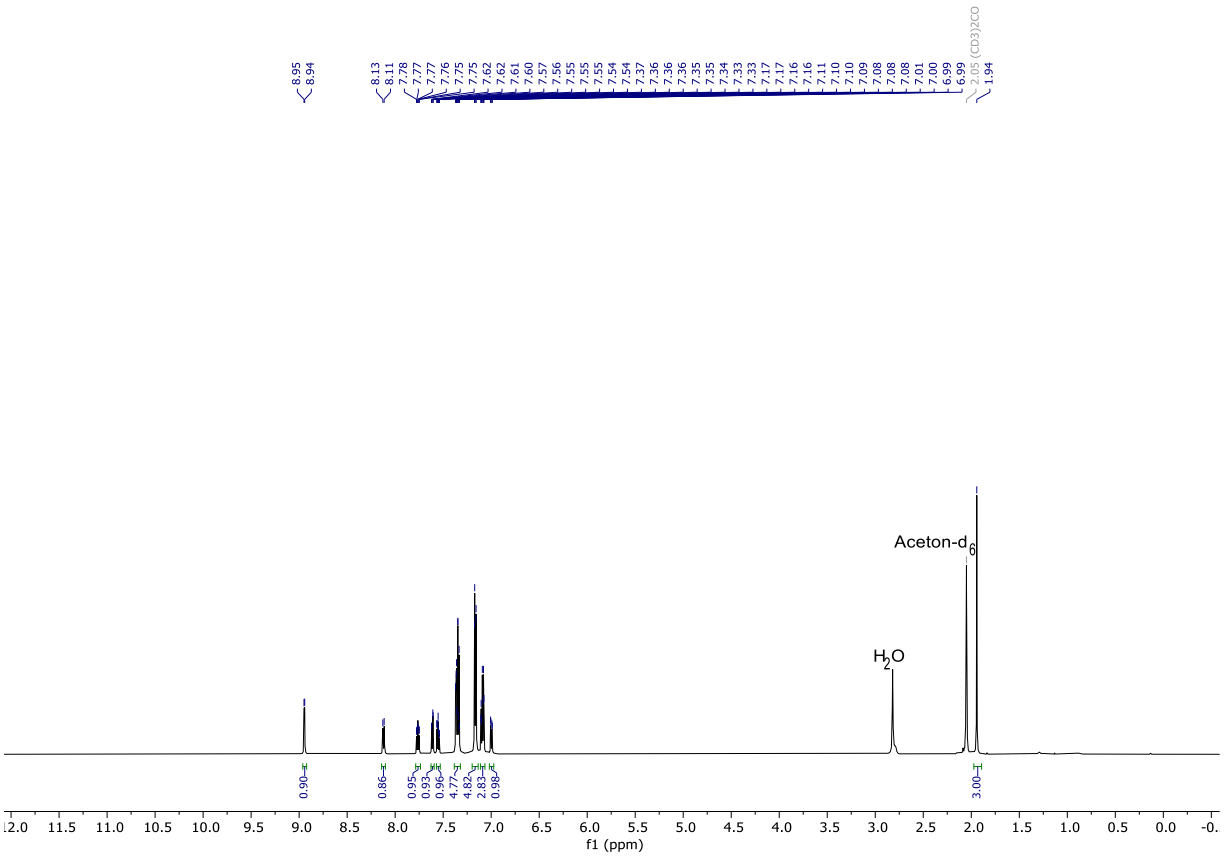
^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-3-yl)anilin (**9b**)



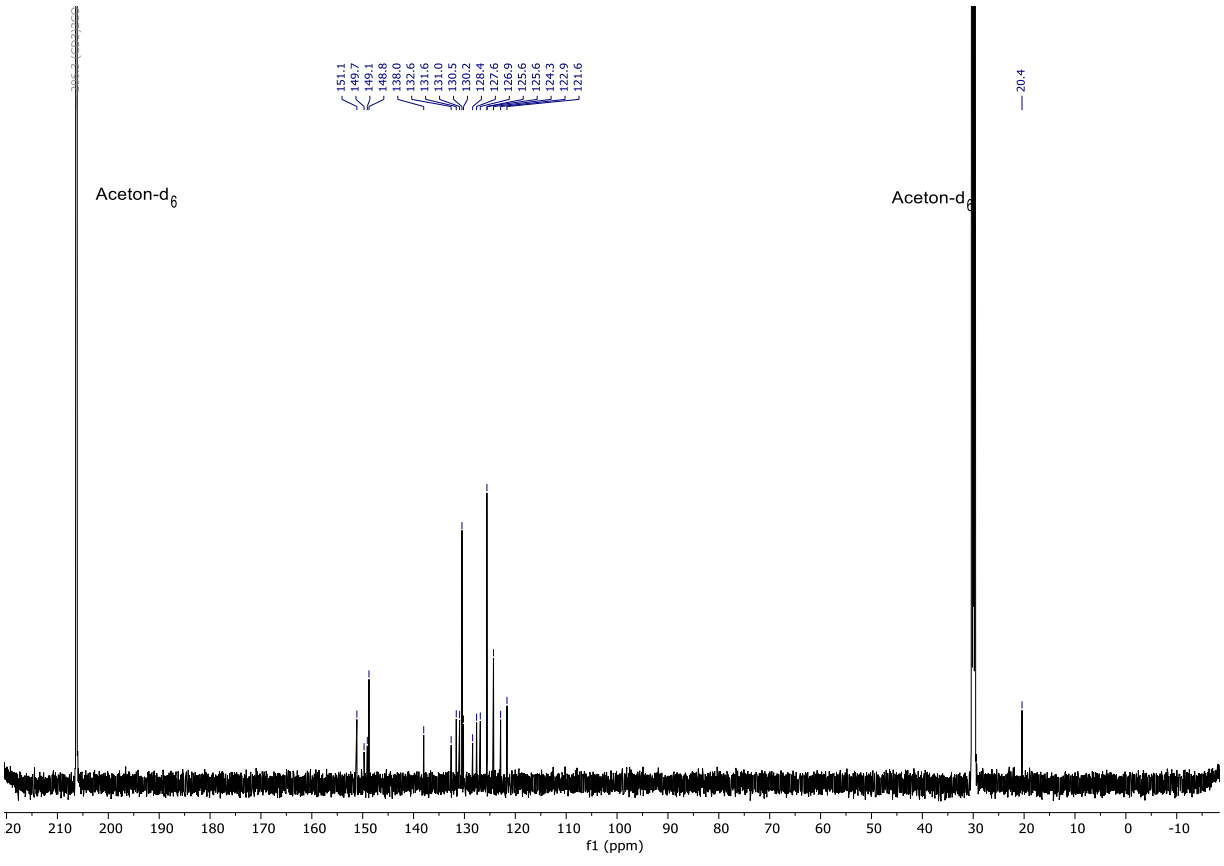
^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-3-yl)anilin (**9b**)



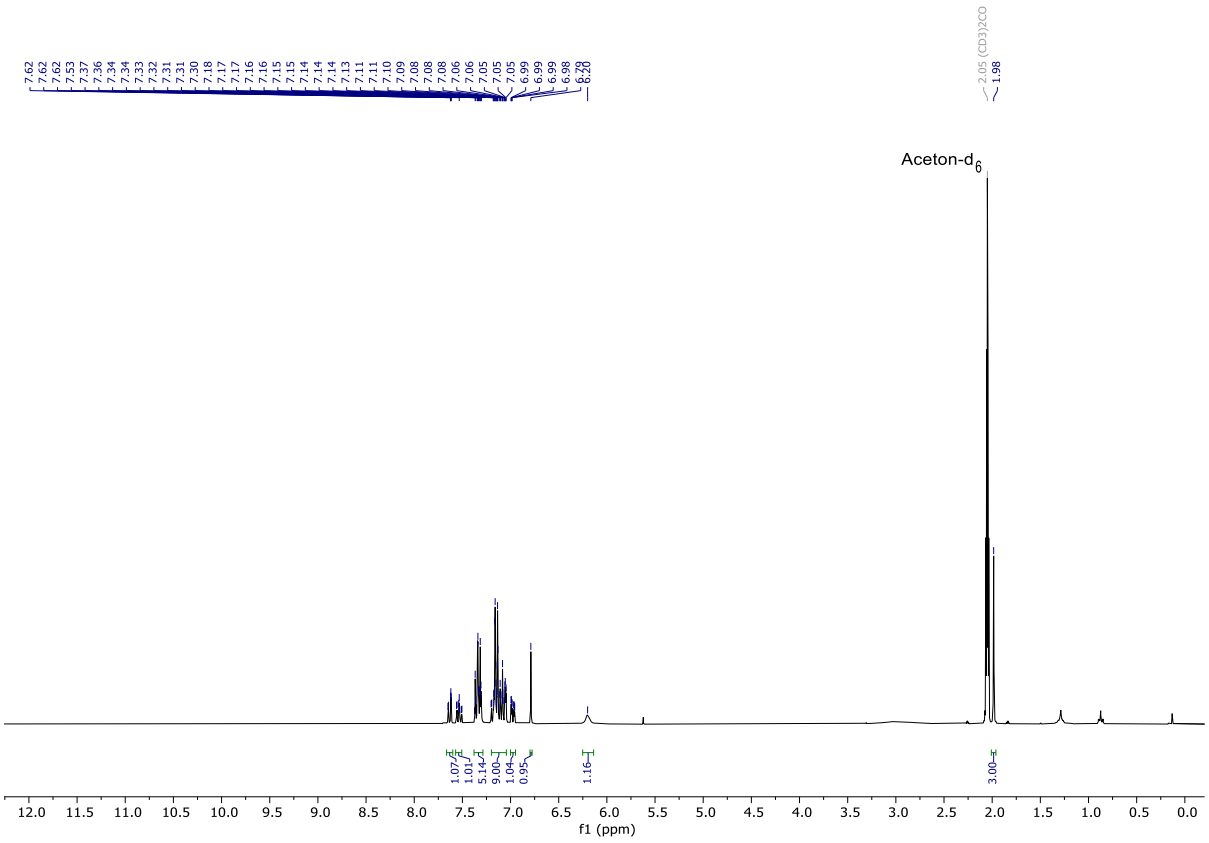
^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-4-yl)anilin (**9c**)



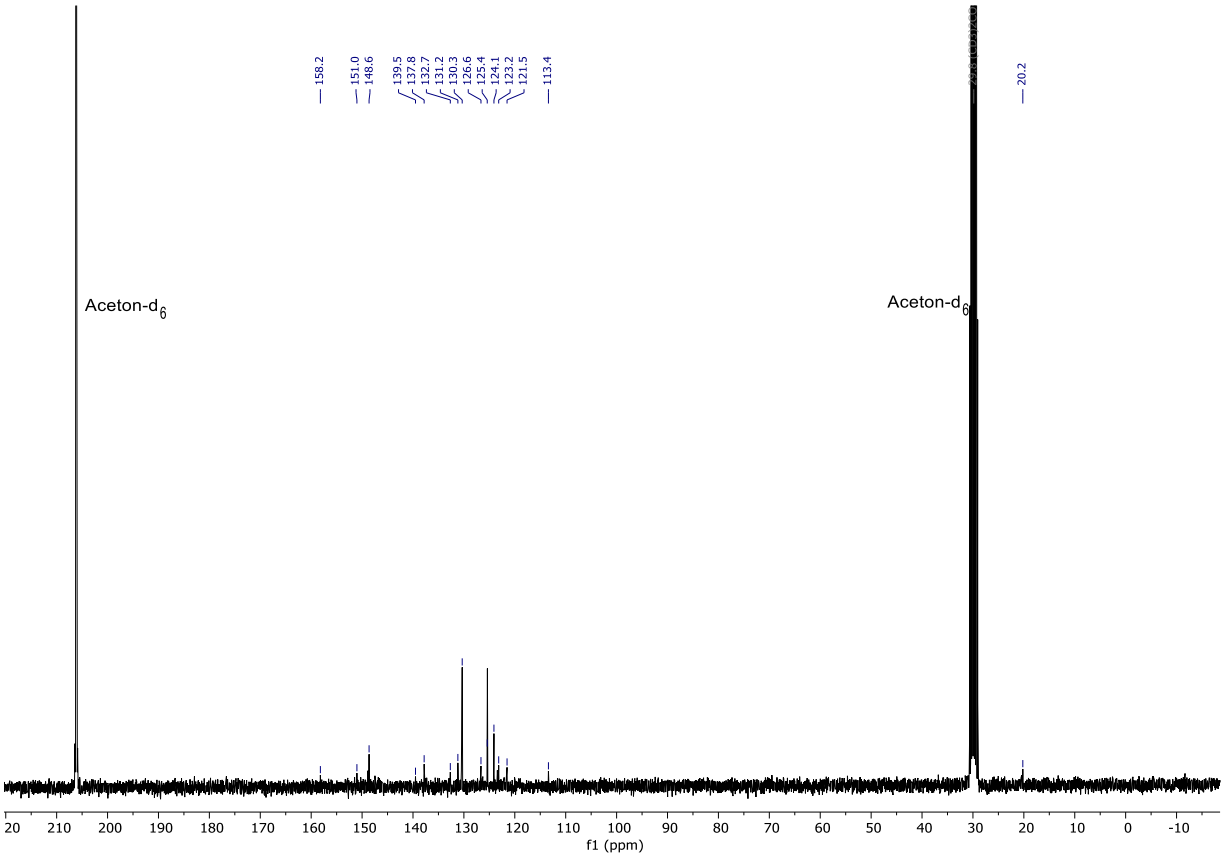
^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(chinolin-4-yl)anilin (**9c**)



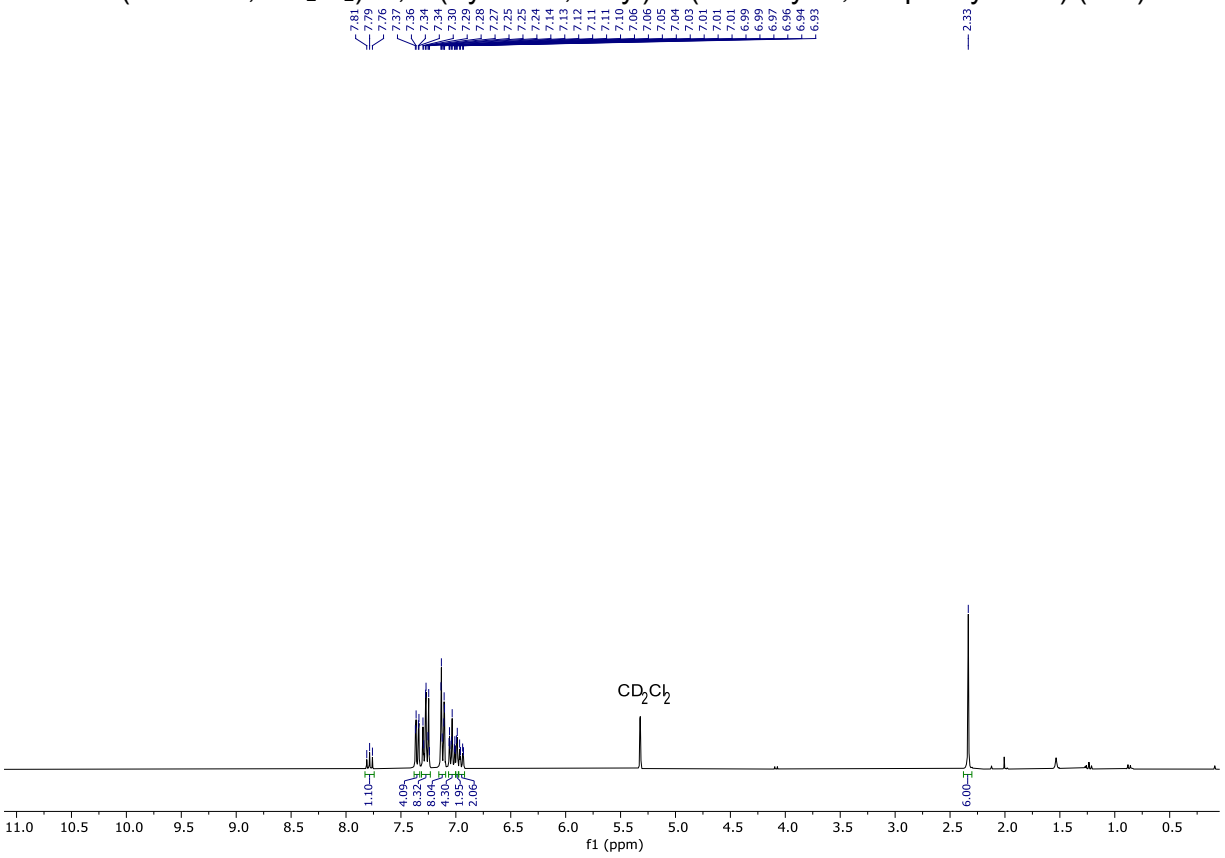
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)chinolin-2-amin (**9d**)



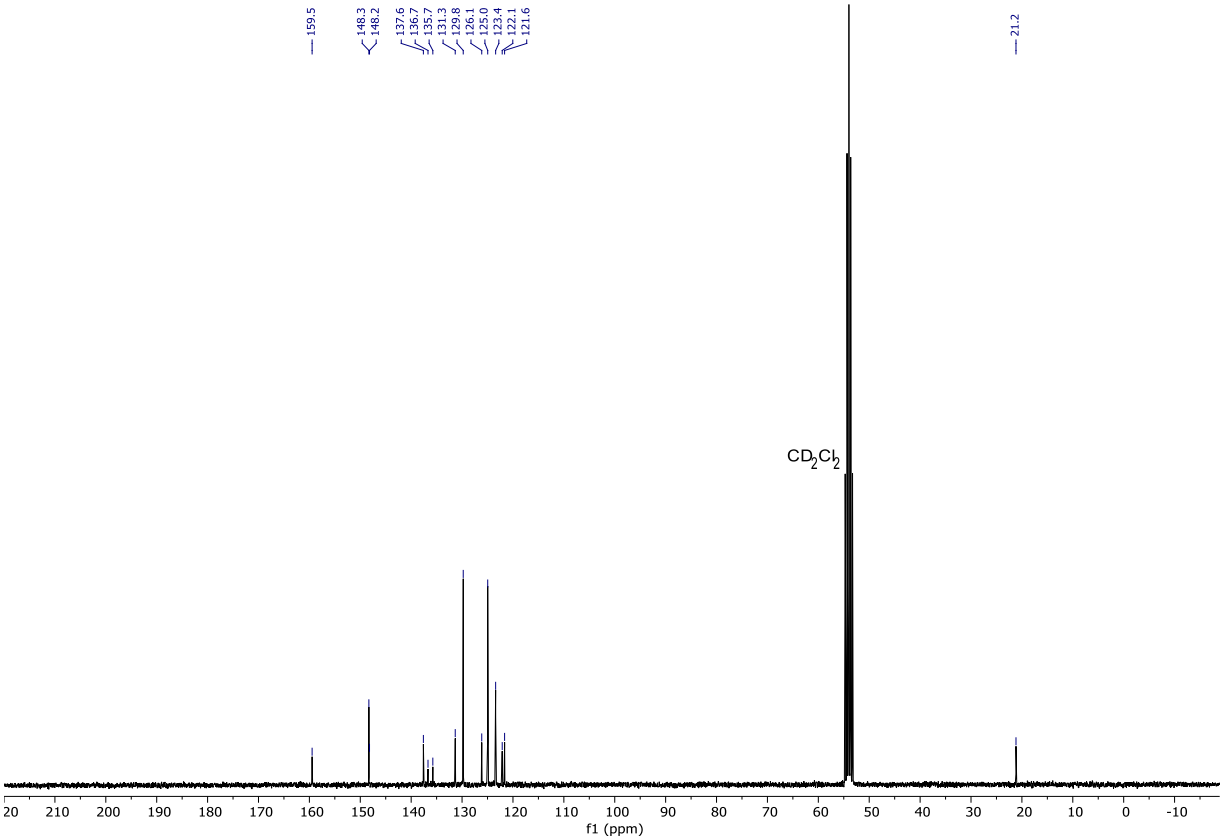
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)chinolin-2-amin (**9d**)



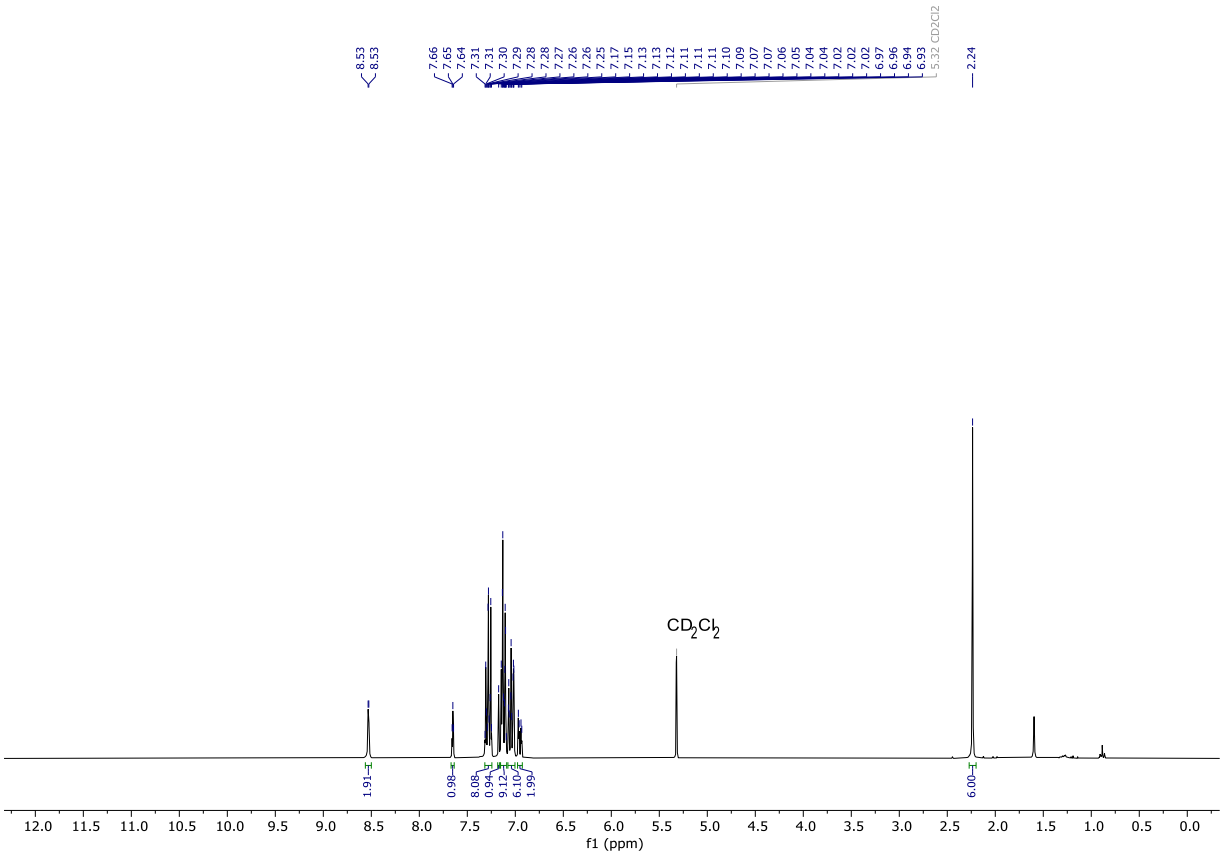
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 4,4‘-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11a**)



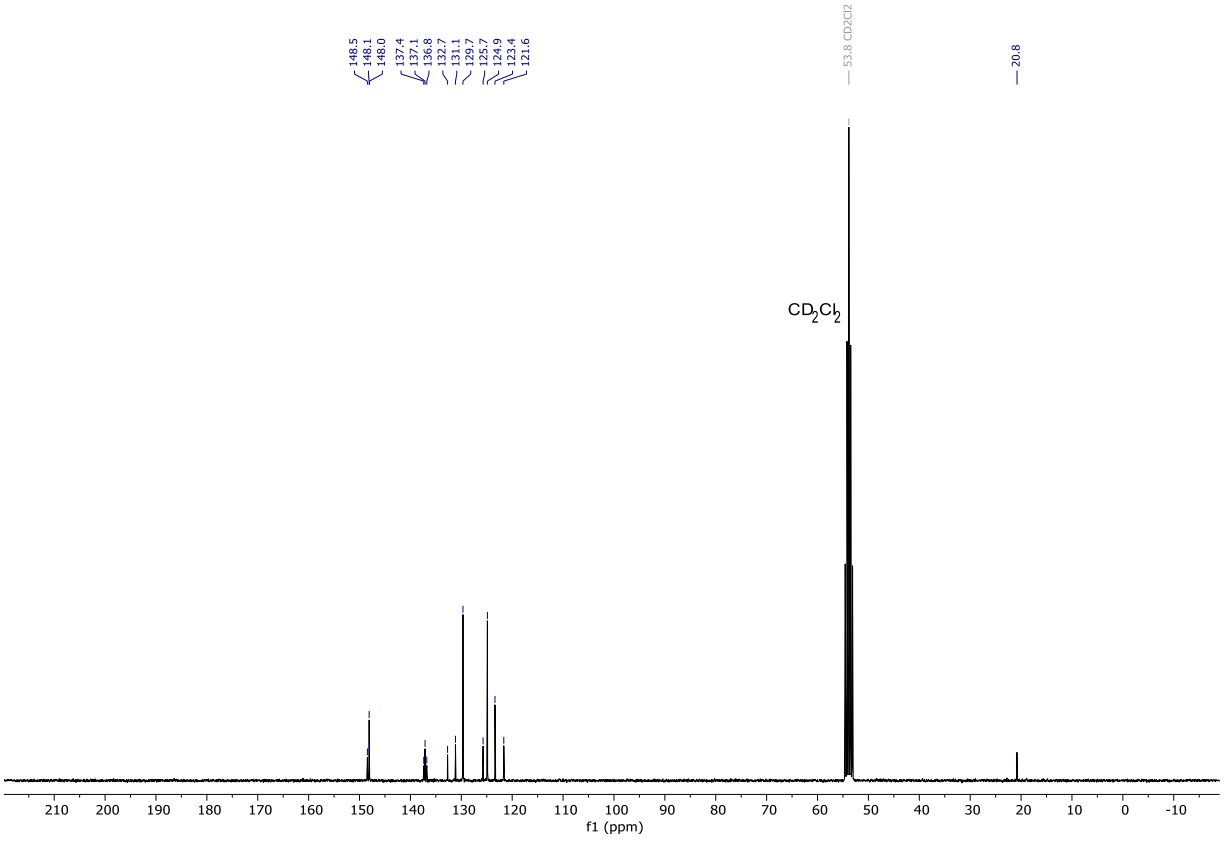
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): 4,4‘-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11a**)



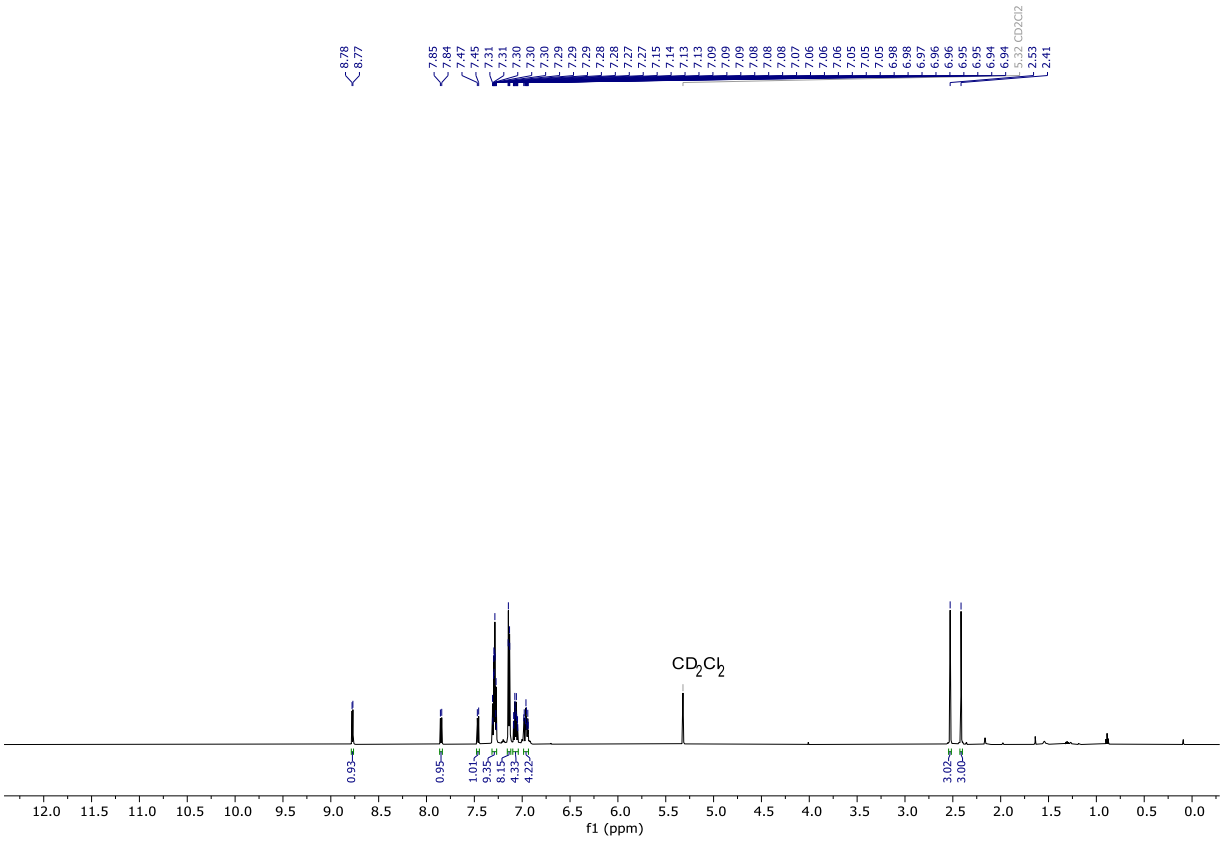
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 4,4'-(Pyridin-3,5-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11b**)



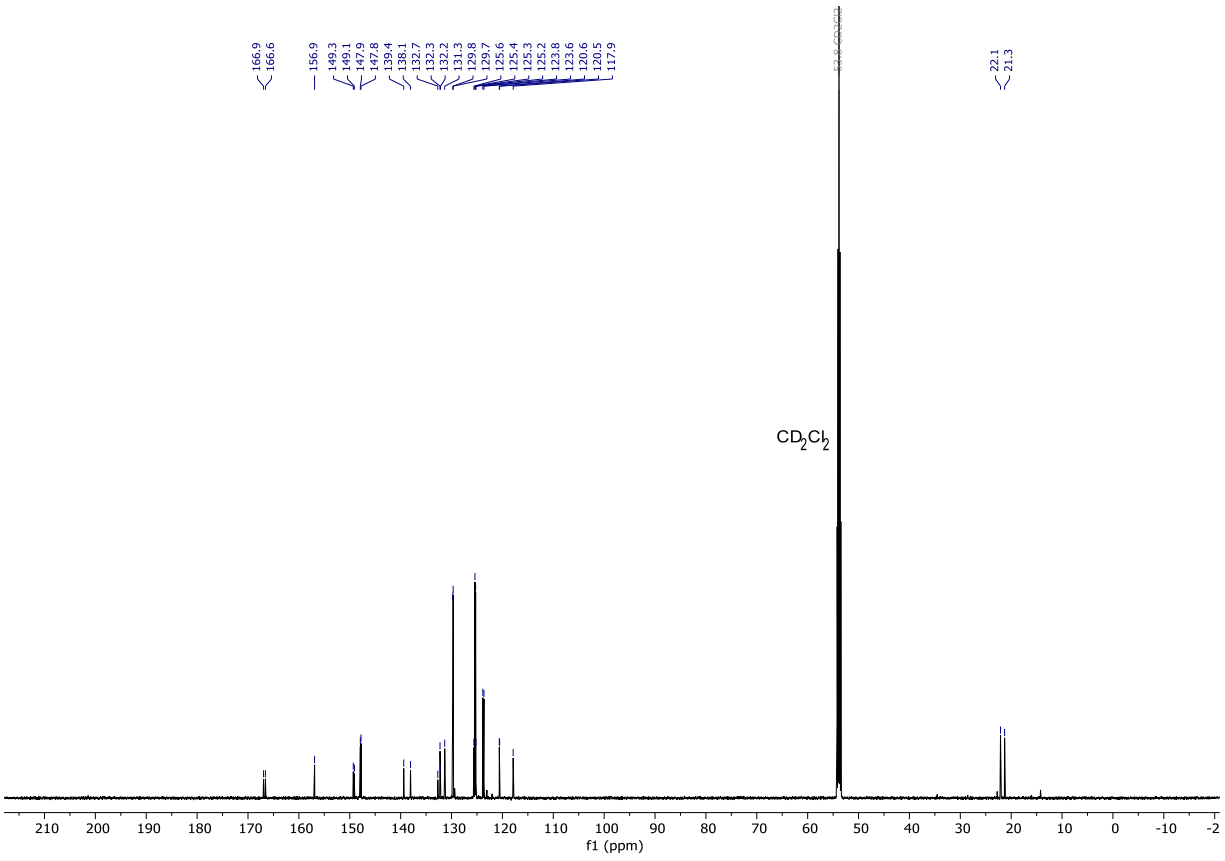
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): 4,4'-(Pyridin-3,5-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11b**)



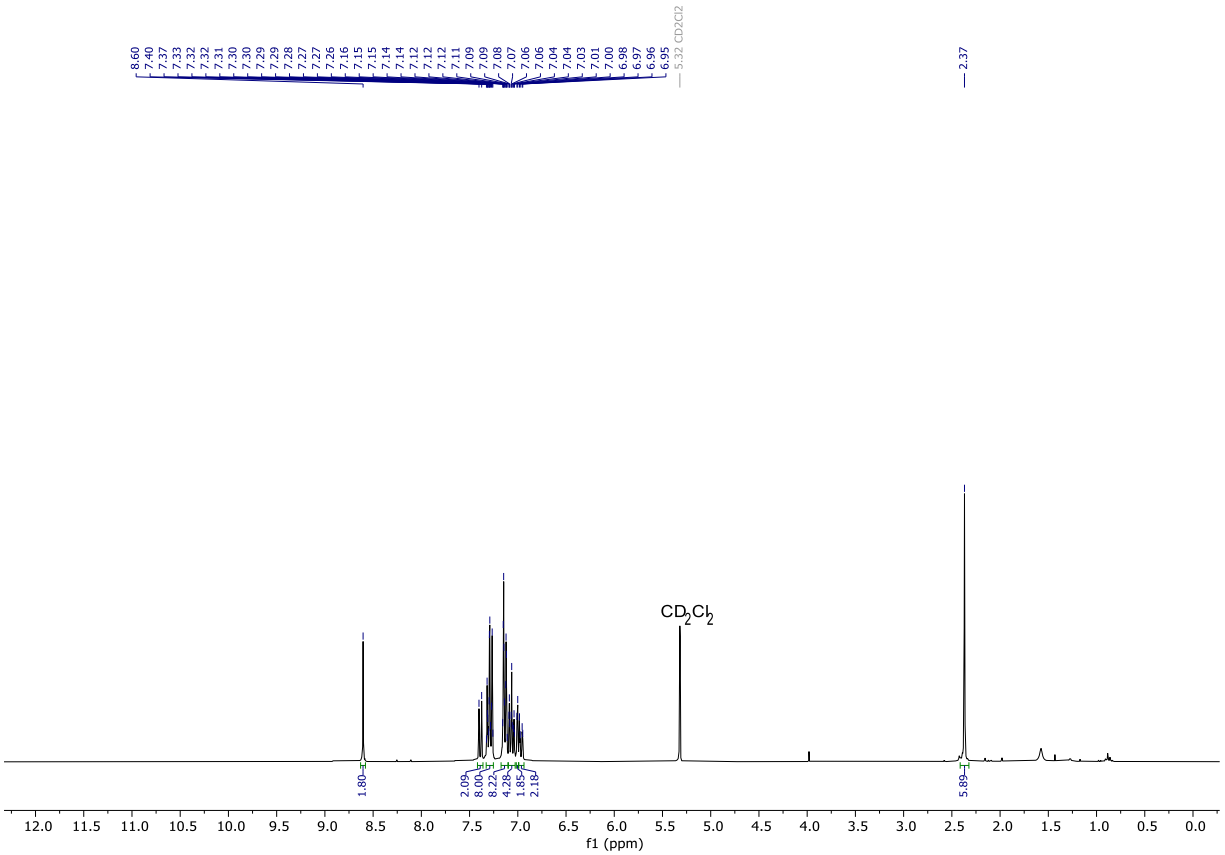
^{1}H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): 4,4‘-(Pyrimidin-2,4-diyl)bis(-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11c**)



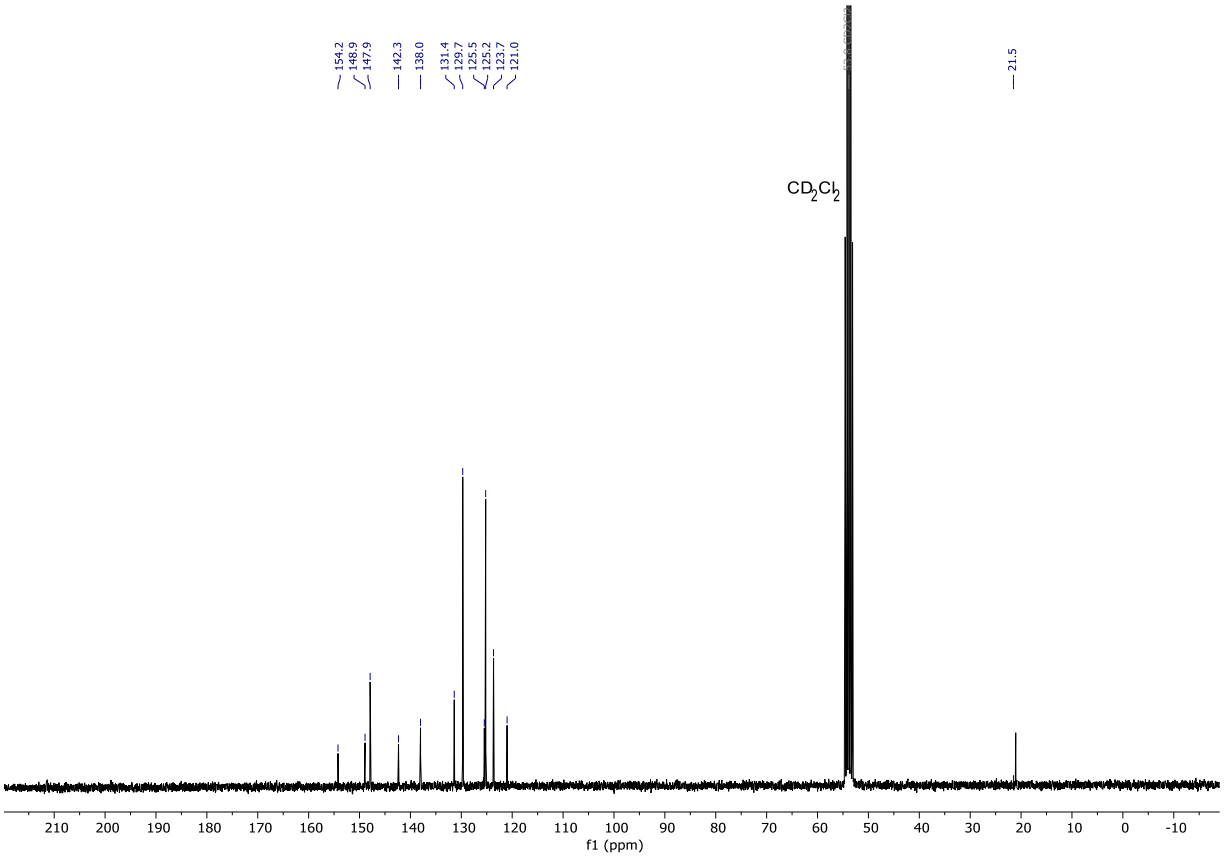
^{13}C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): 4,4‘-(Pyrimidin-2,4-diyl)bis(-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11c**)



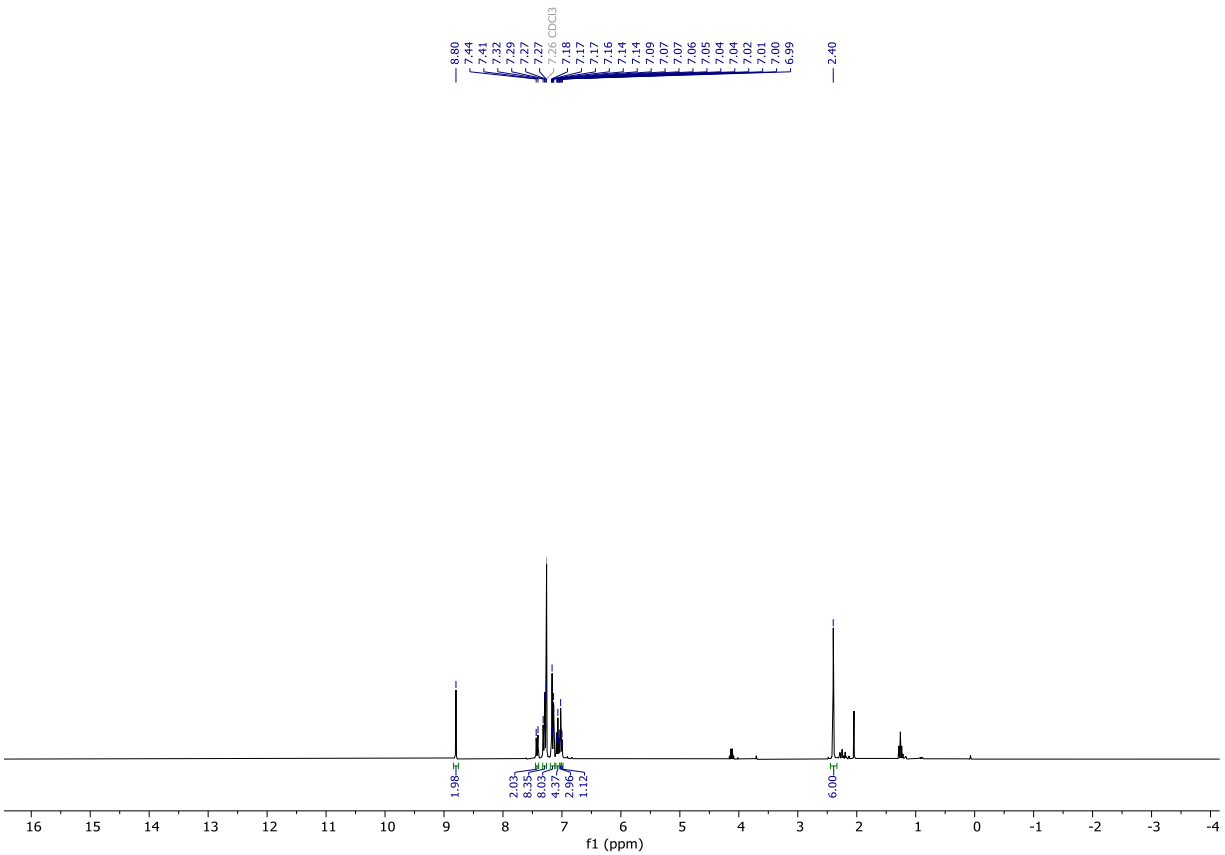
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 4,4‘-(Pyrazin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11d**)



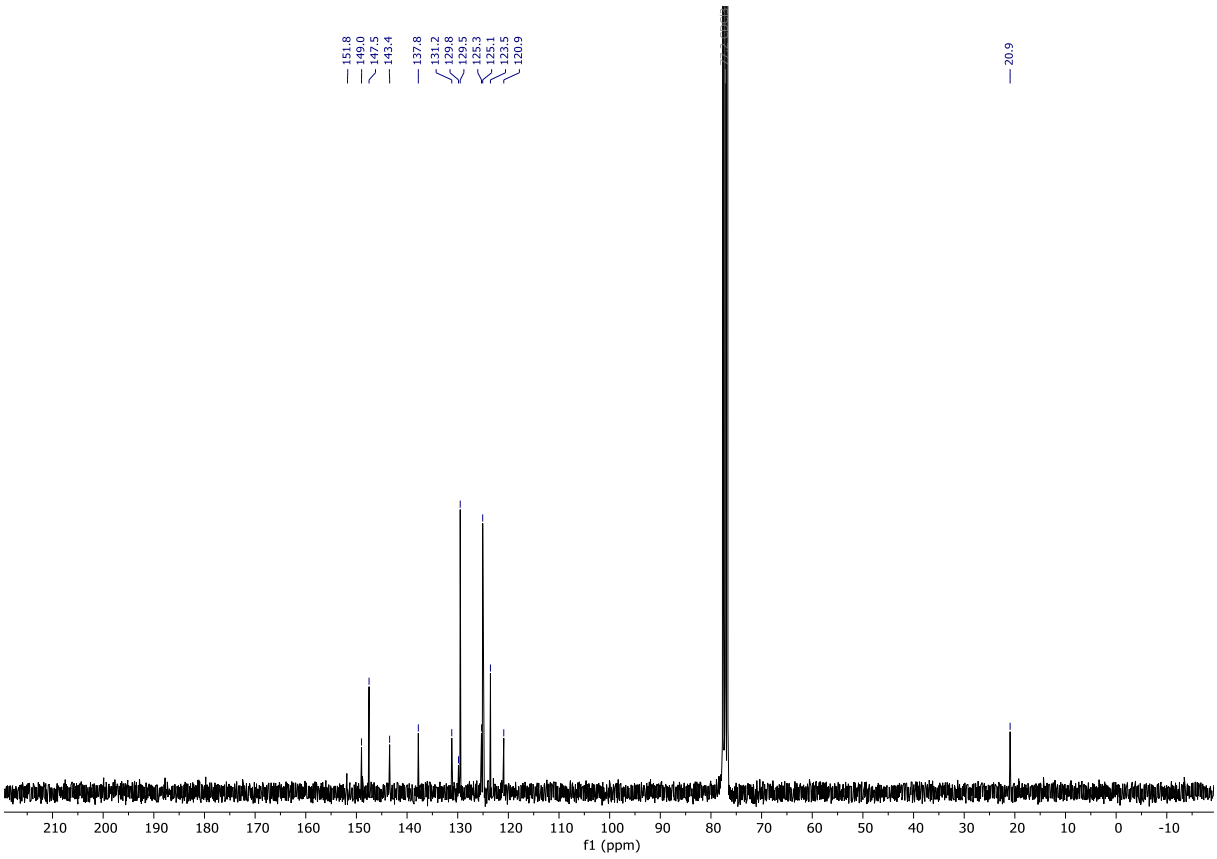
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2); 4,4‘-(Pyrazin-2,6-diyl)bis(3-methyl-*N,N*-diphenylanilin) (**11d**)



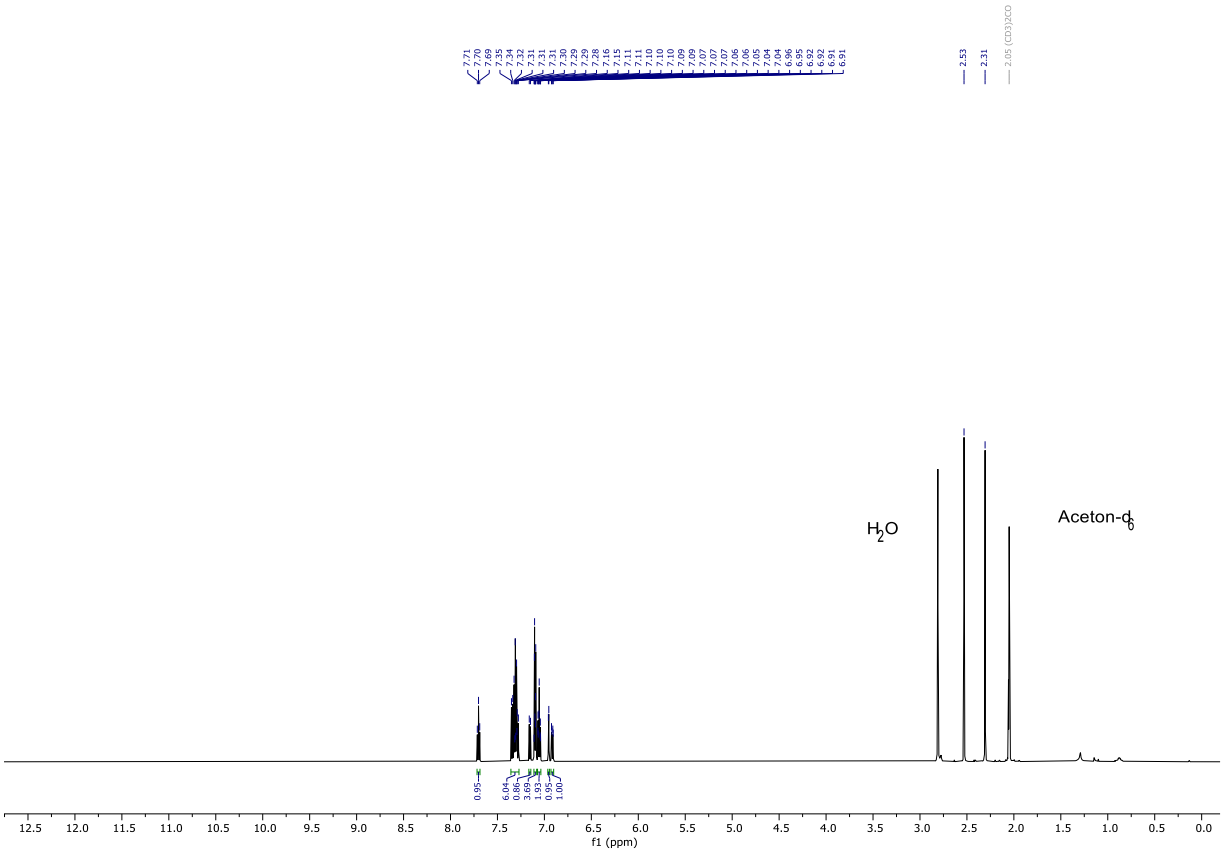
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 4,4‘-(Pyrazin-2,5-diyl)bis(3-methyl-N,N-diphenylanilin) (**11e**)



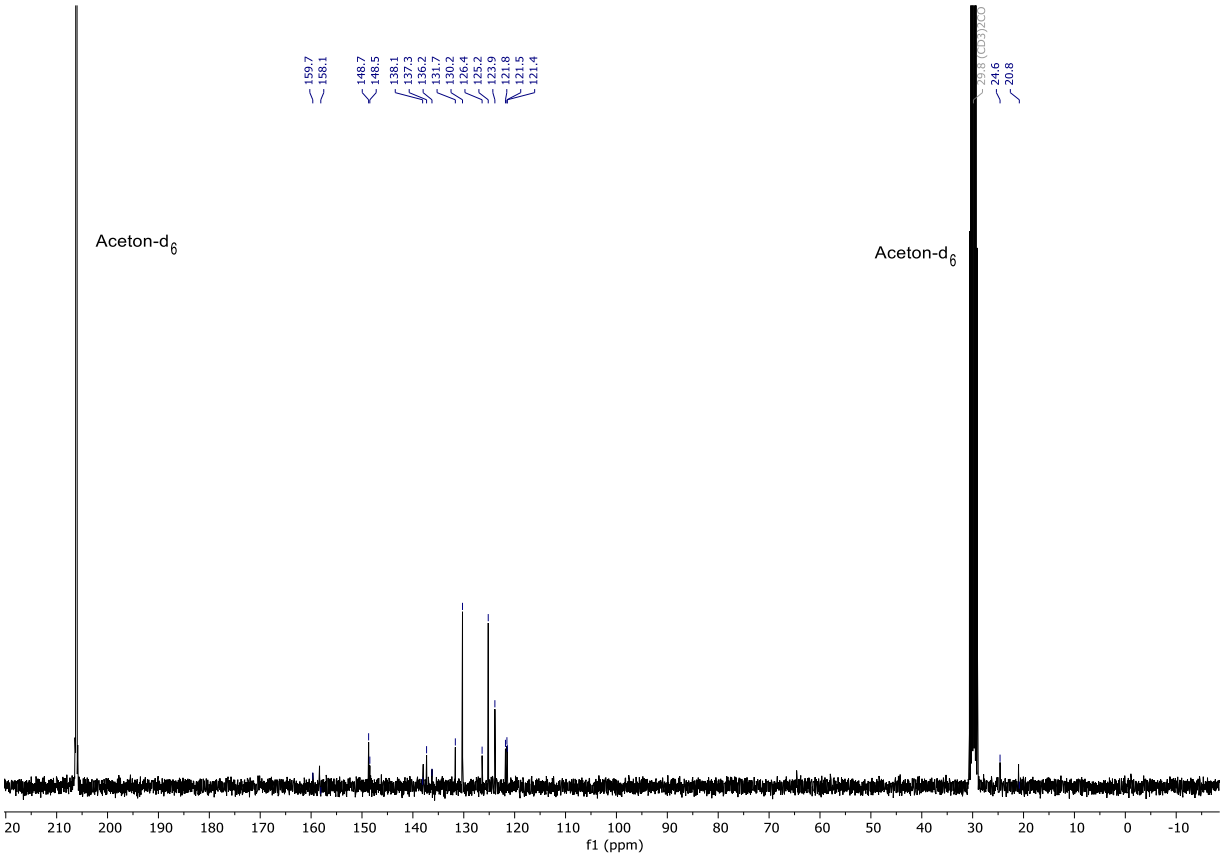
^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 4,4‘-(Pyrazin-2,5-diyl)bis(3-methyl-N,N-diphenylanilin) (**11e**)



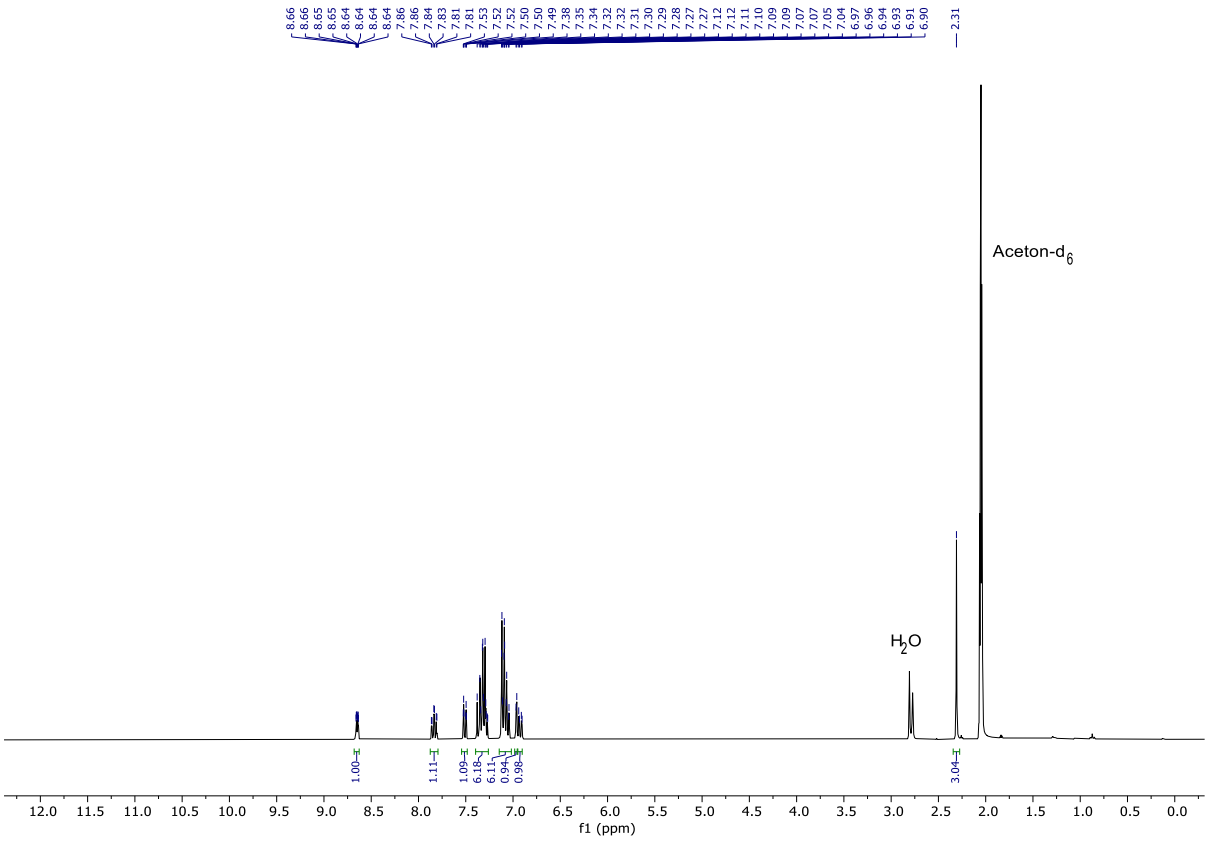
^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-4-(6-methylpyridin-2-yl)-*N,N*-diphenylanilin (**13a**)



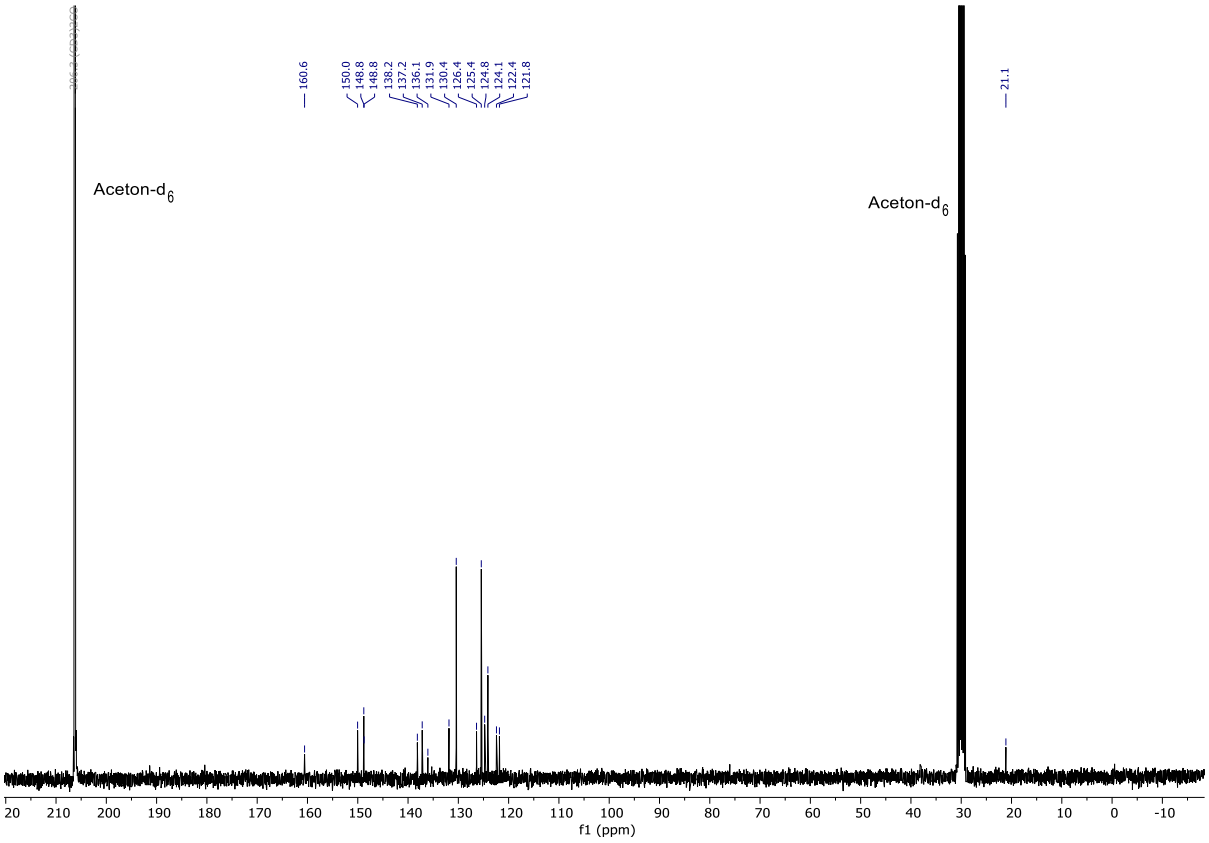
^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-4-(6-methylpyridin-2-yl)-*N,N*-diphenylanilin (**13a**)



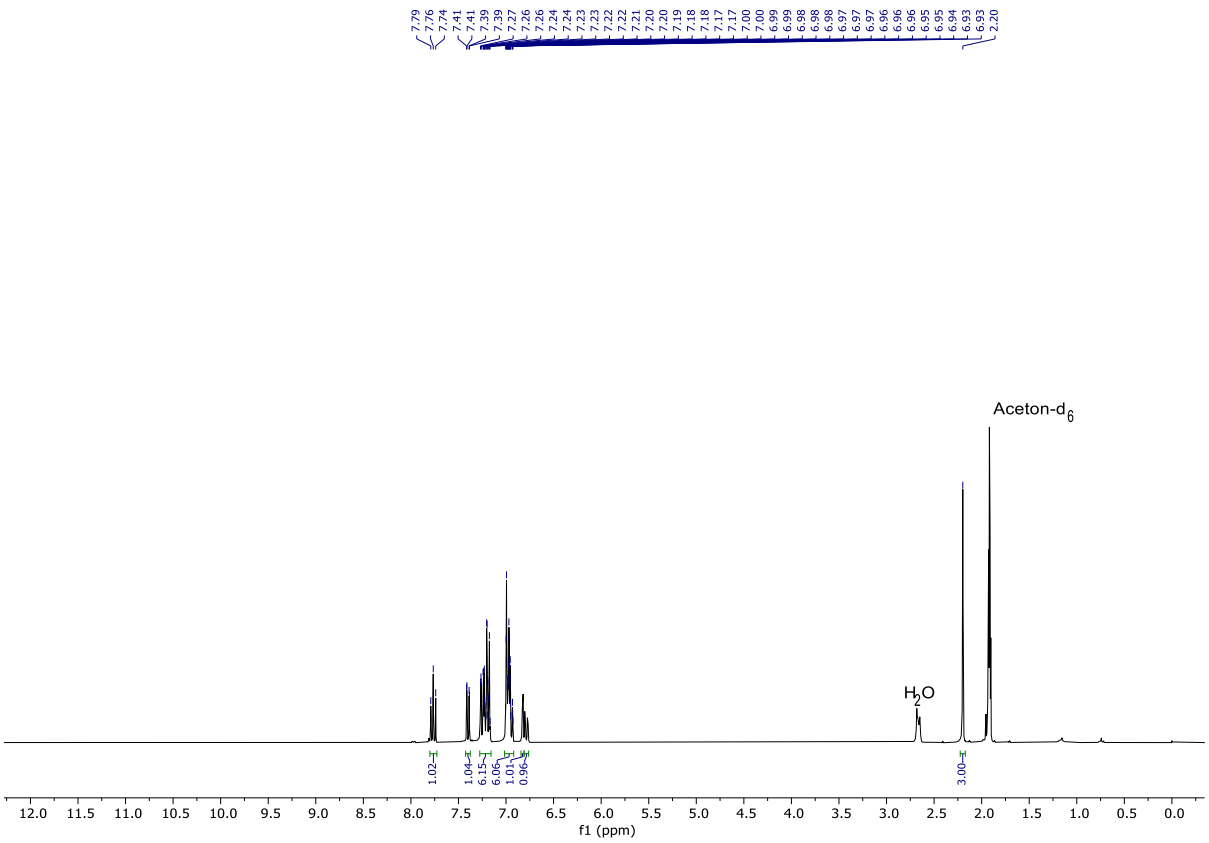
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(pyridin-2-yl)anilin (**13b**)



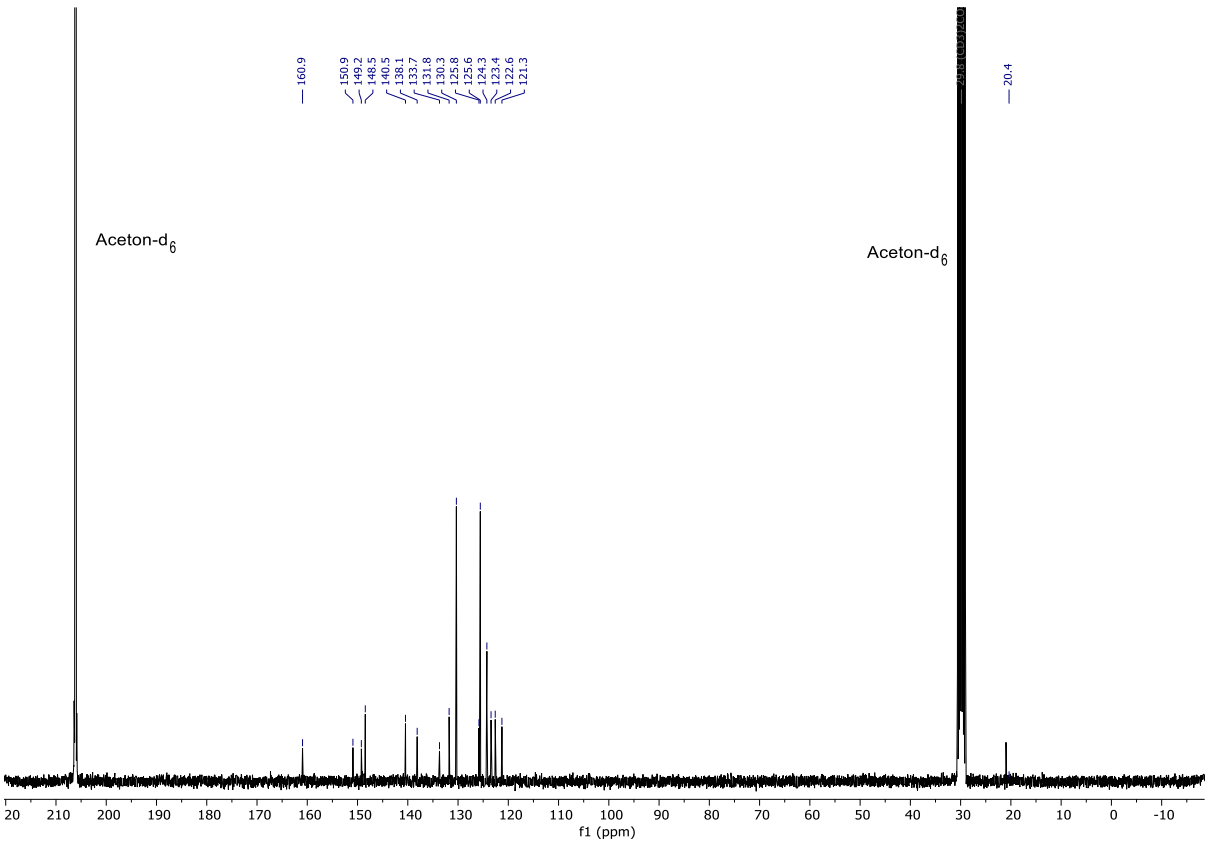
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(pyridin-2-yl)anilin (**13b**)



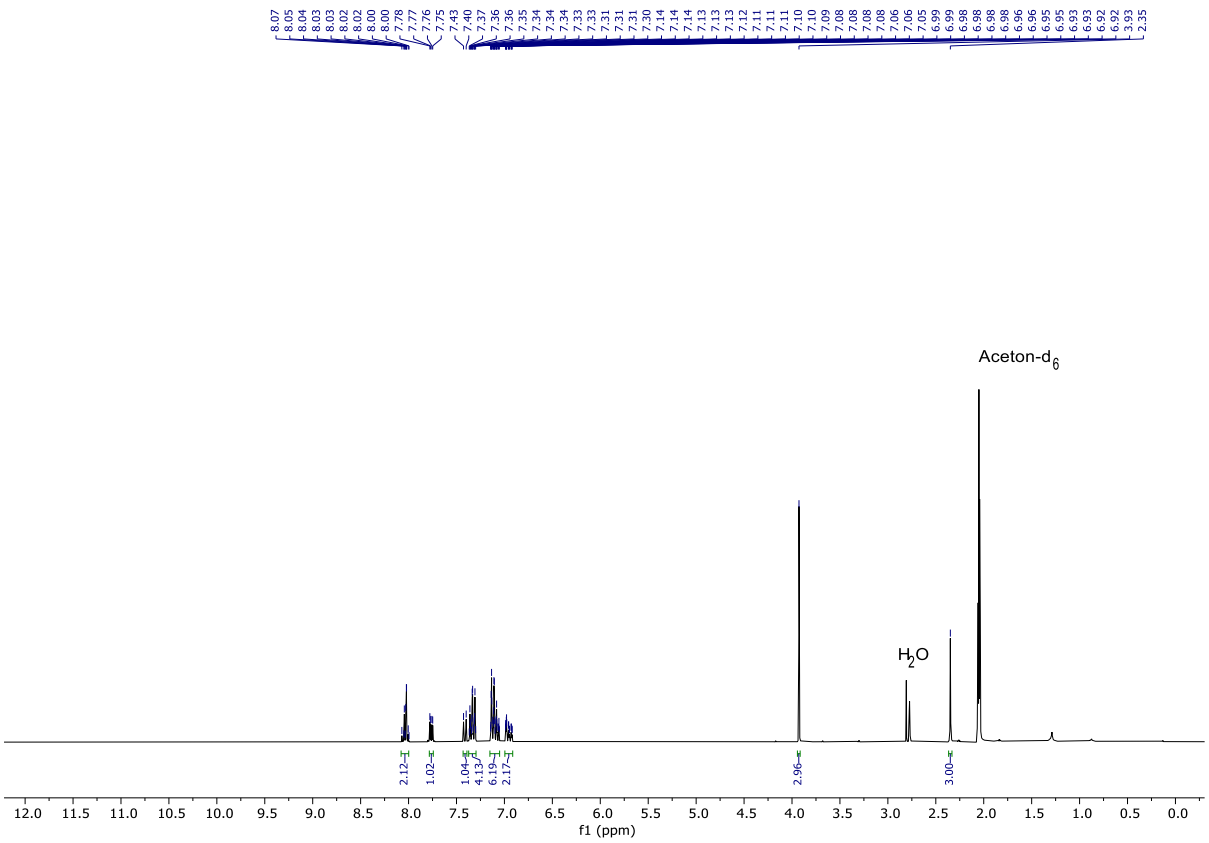
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4-(6-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**13c**)



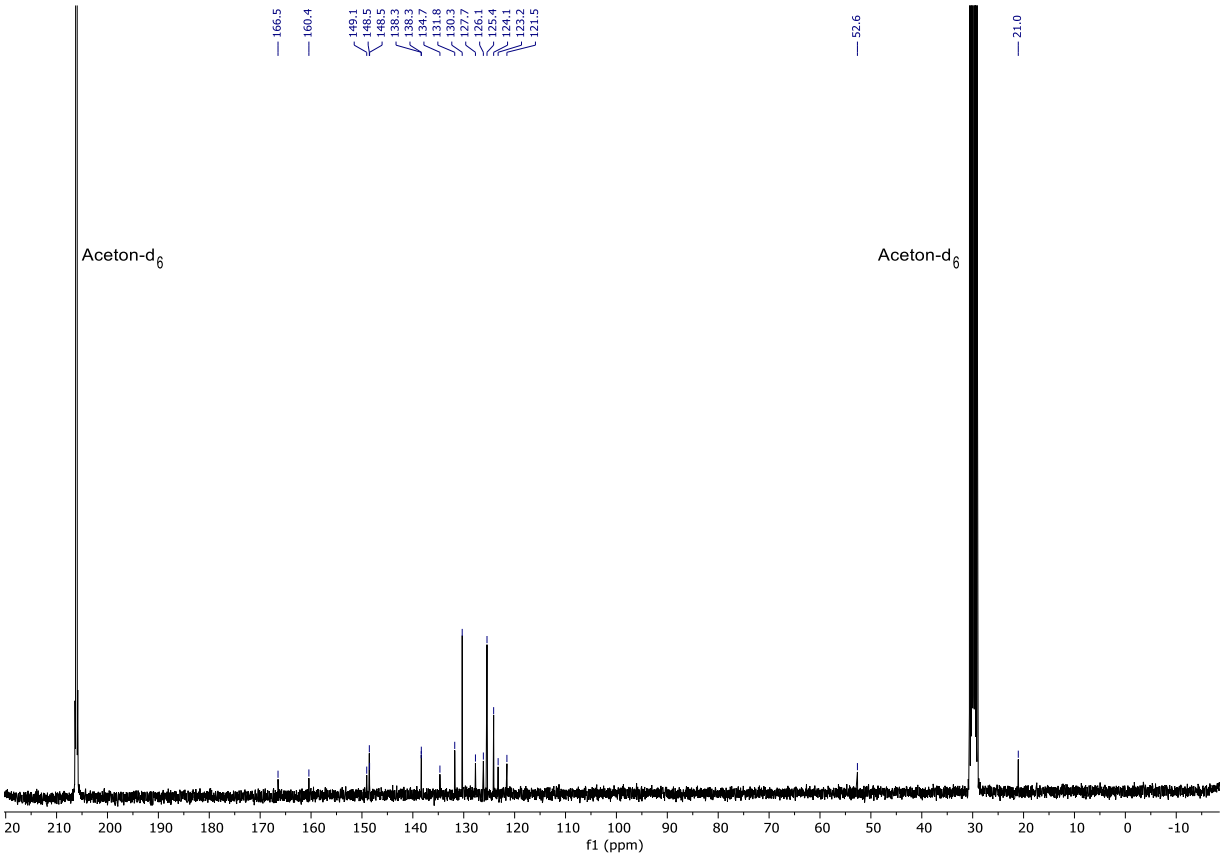
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4-(6-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**13c**)



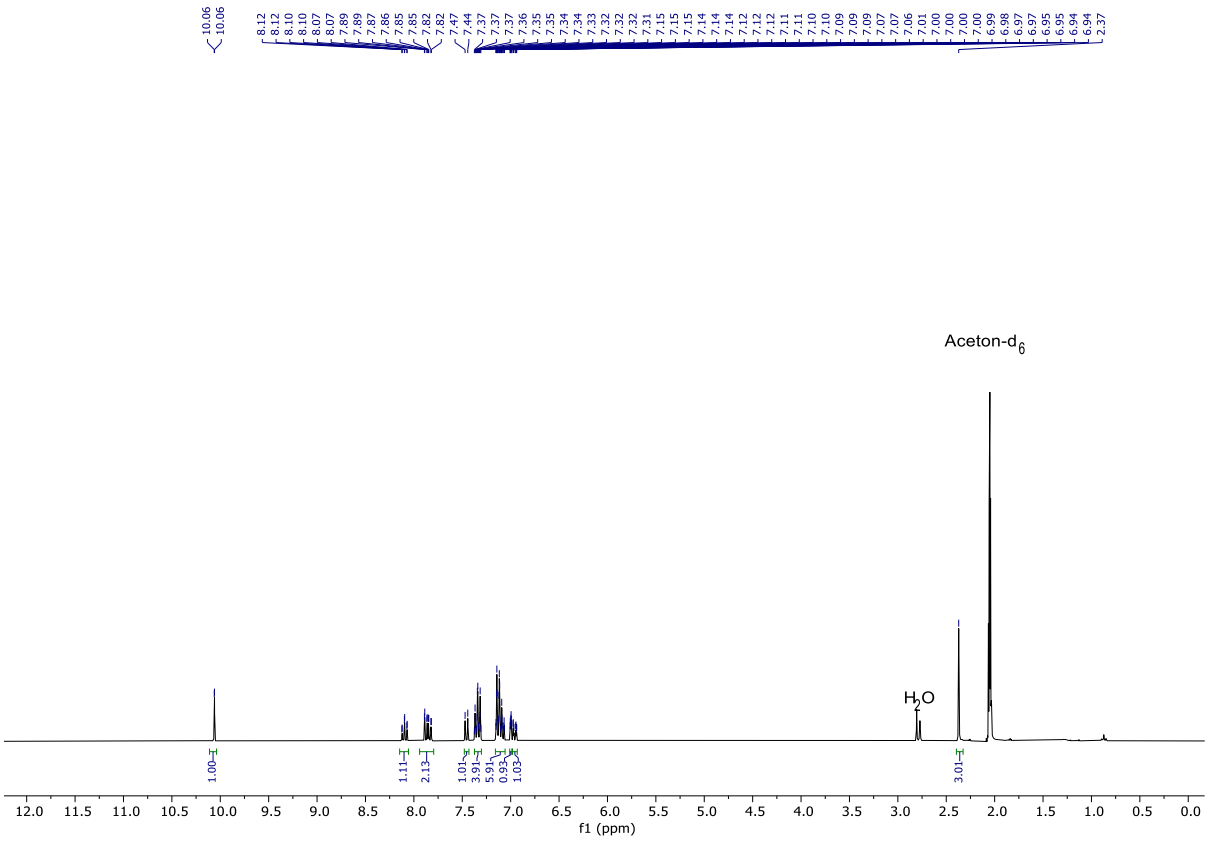
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): Methyl 6-(4-diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinat (**13d**)



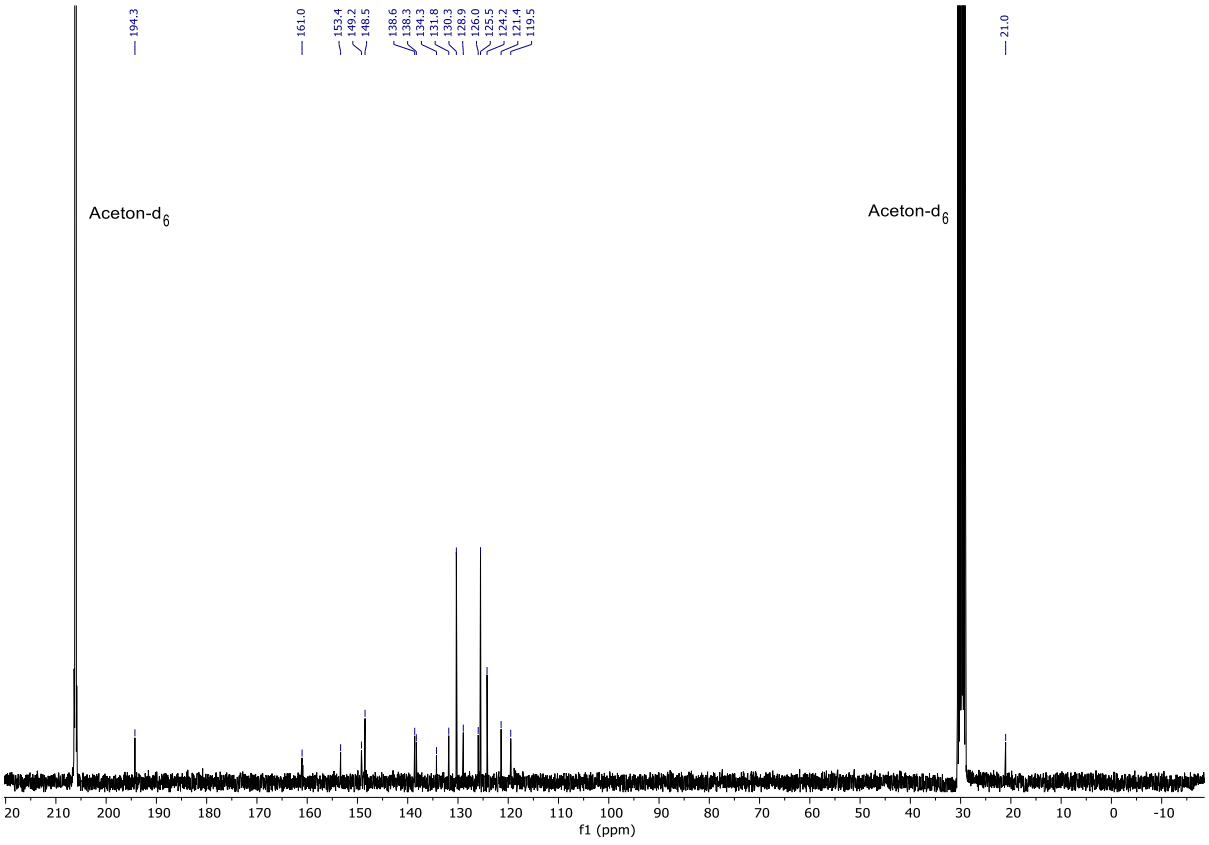
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): Methyl 6-(4-diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinat (**13d**)



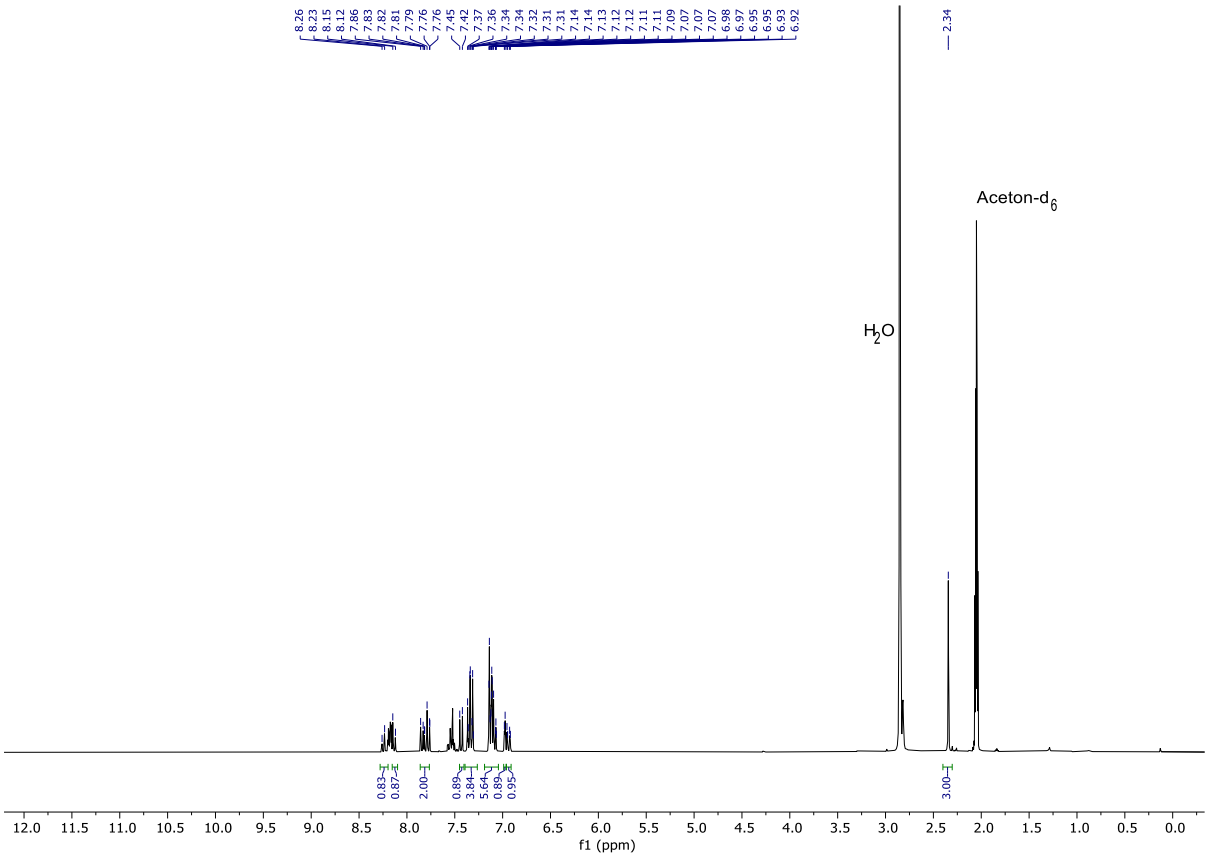
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 6-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinaldehyd (**13e**)



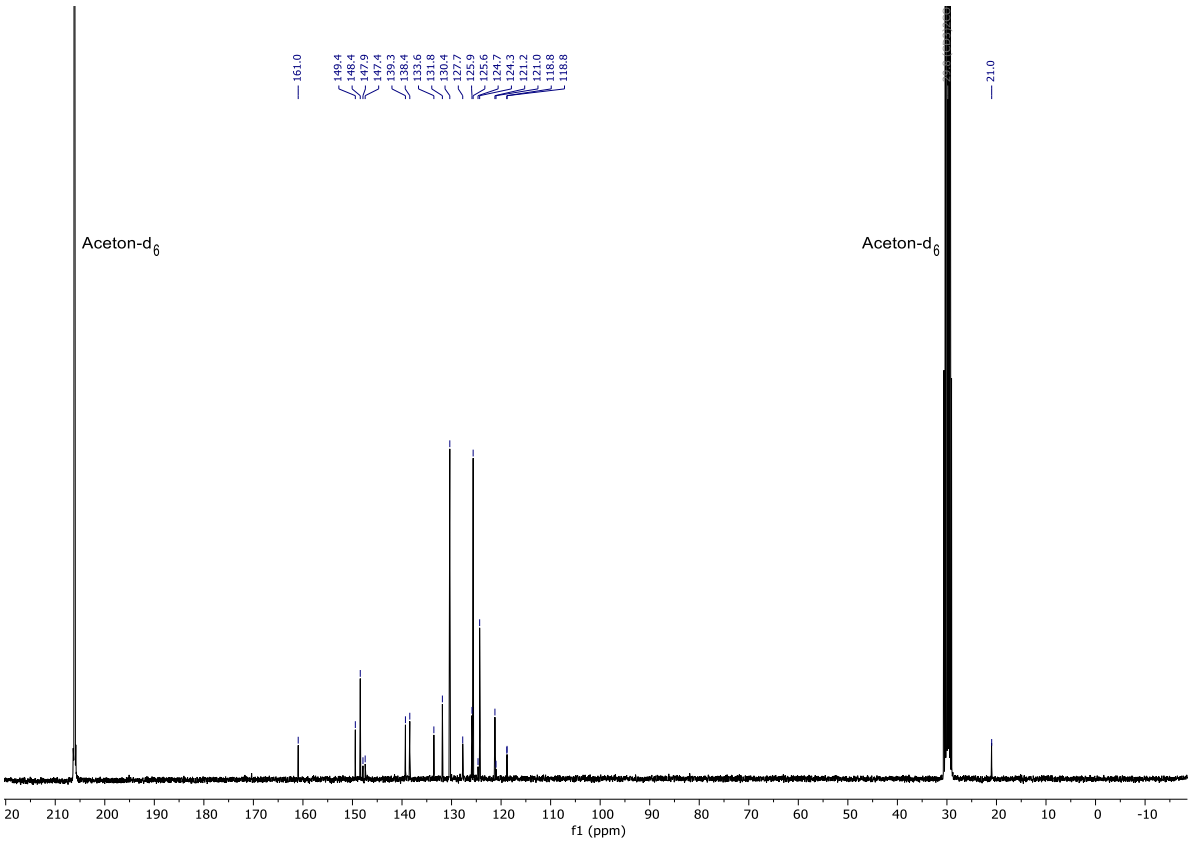
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 6-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinaldehyd (**13e**)



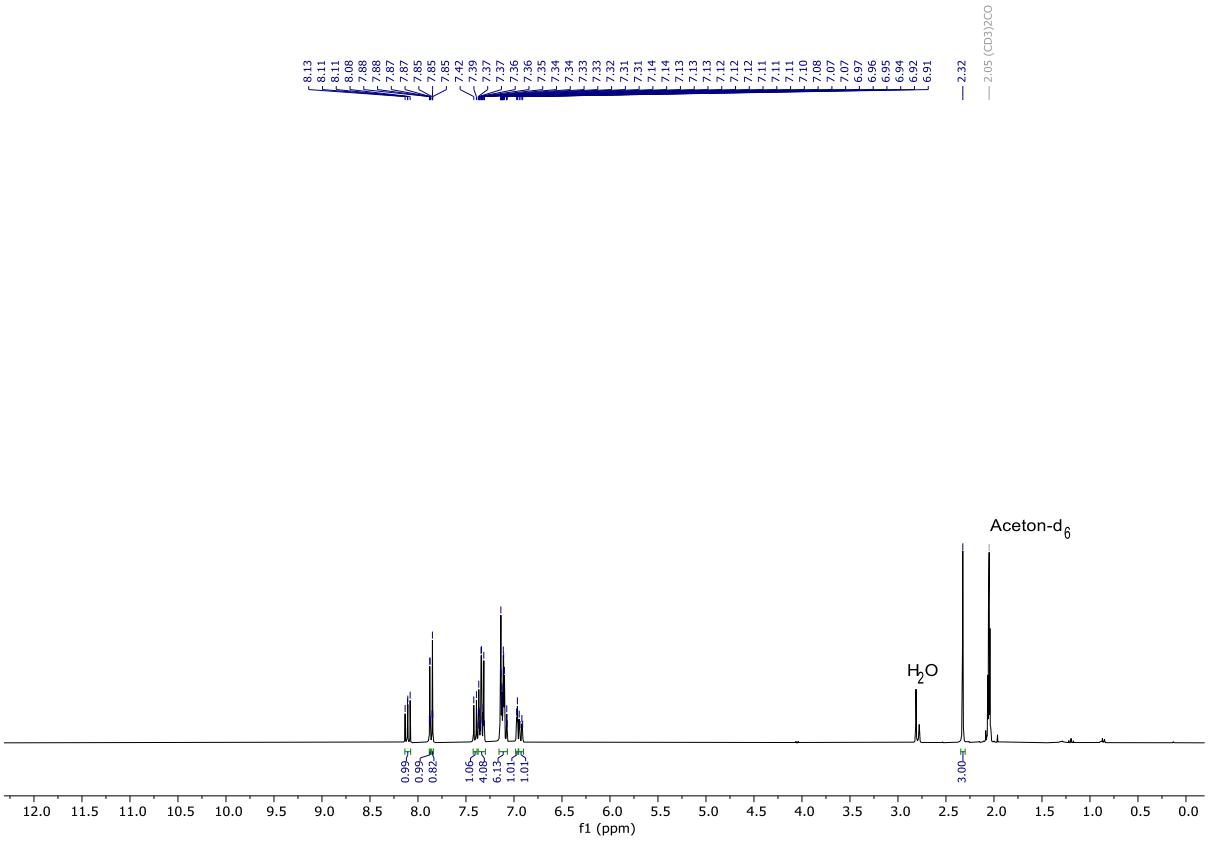
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(6-trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**13f**)



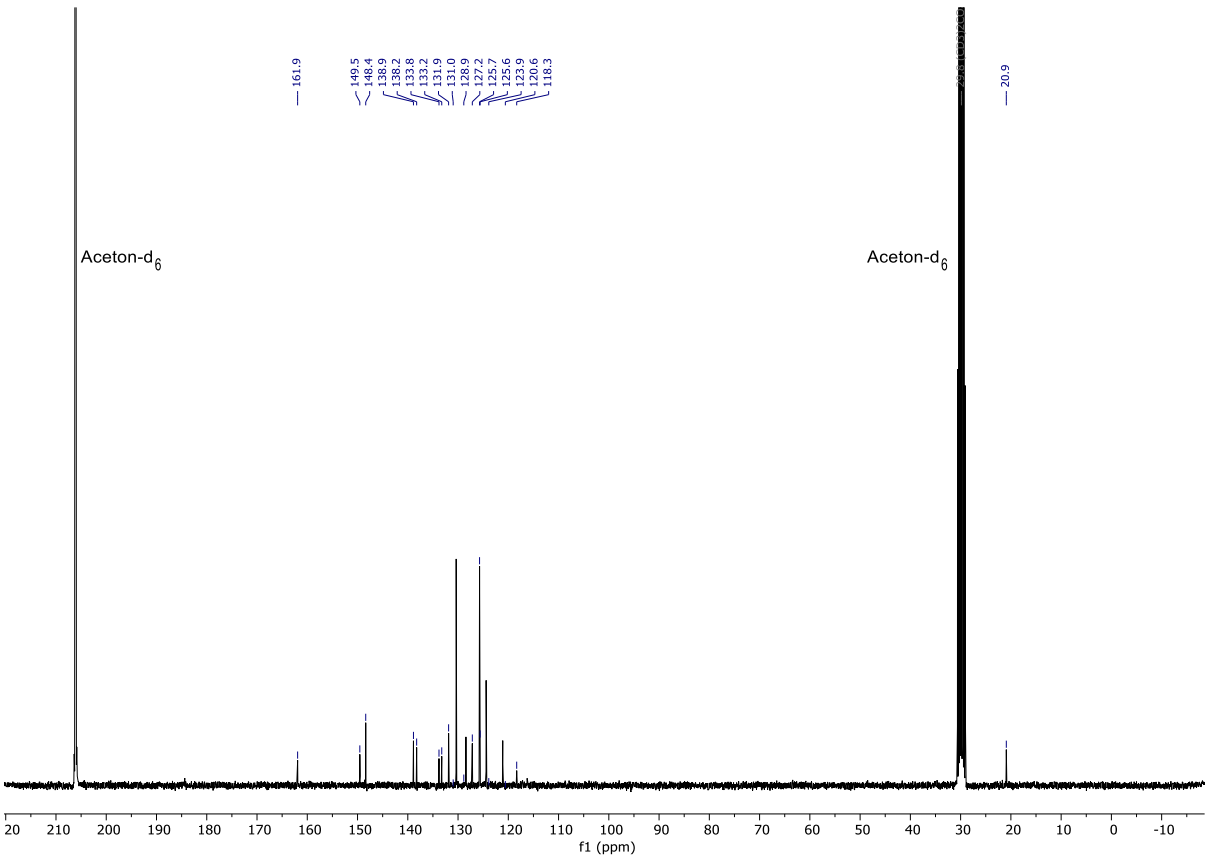
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(6-trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**13f**)



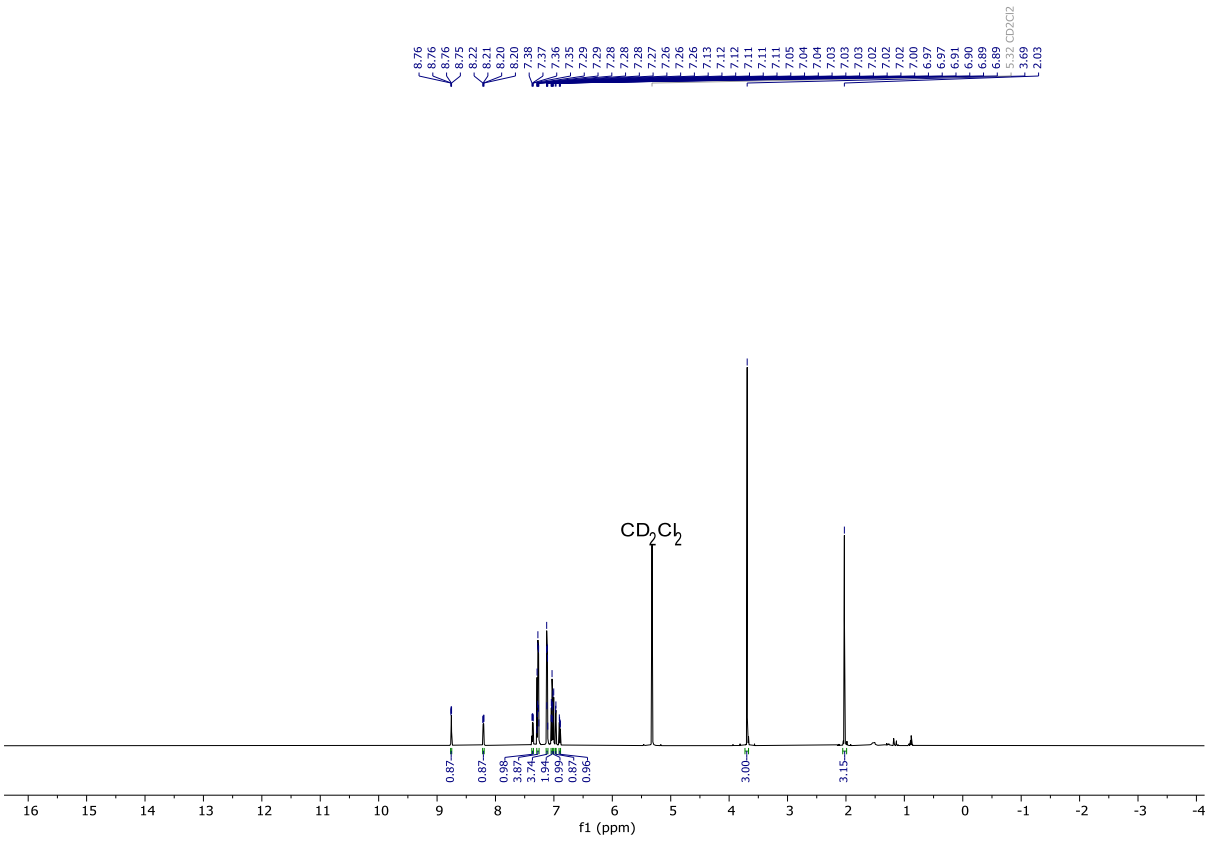
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 6-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinonitril (**13g**)



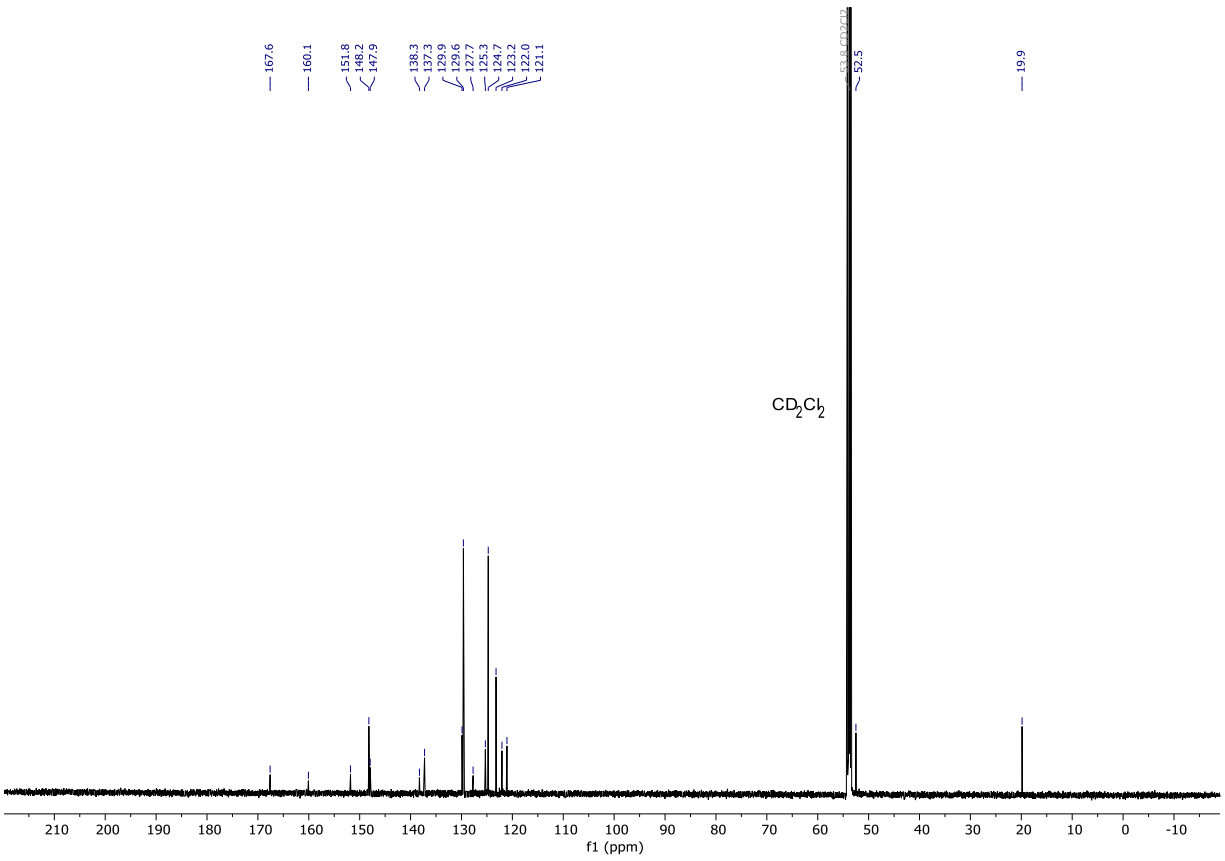
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 6-(4-Diphenylamino)-2-methylphenyl)picolinonitril (**13g**)



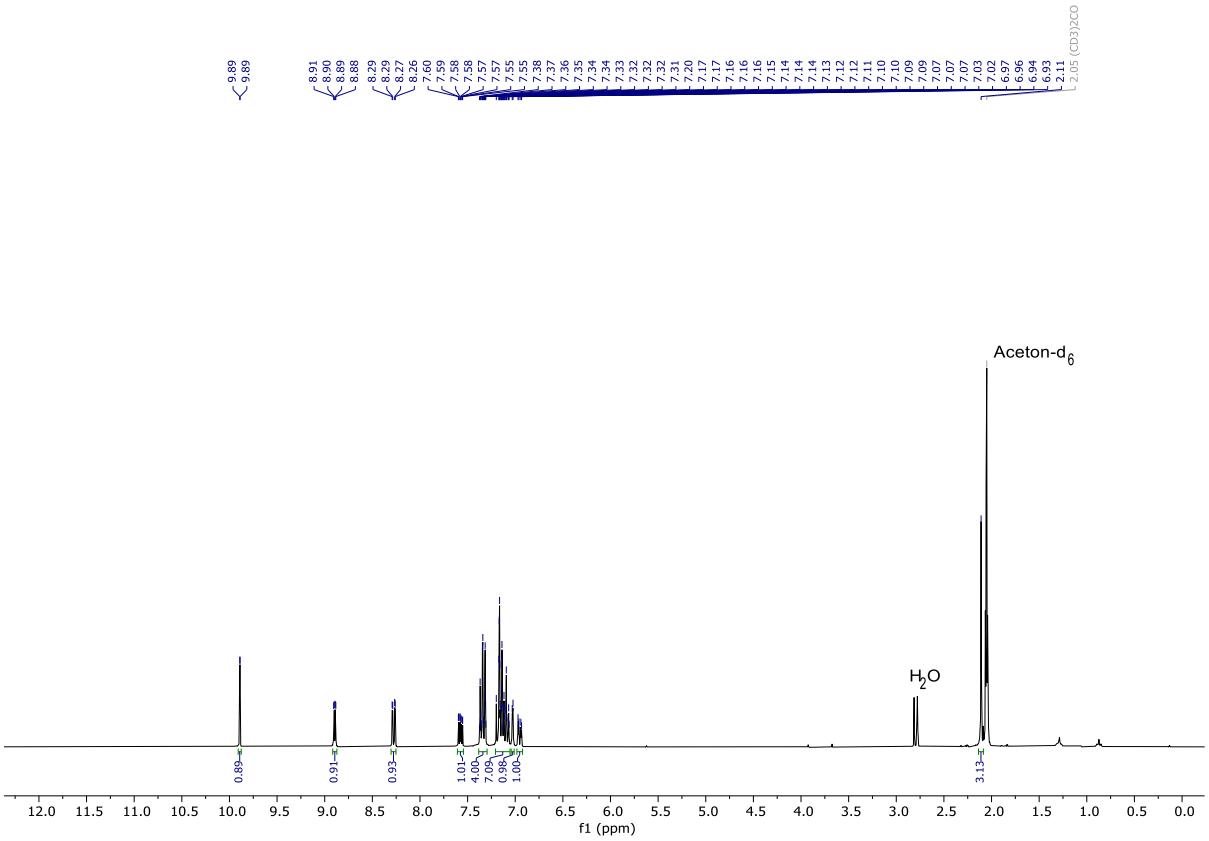
^{1}H-NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): Methyl 2-(4-(diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinat (**15a**)



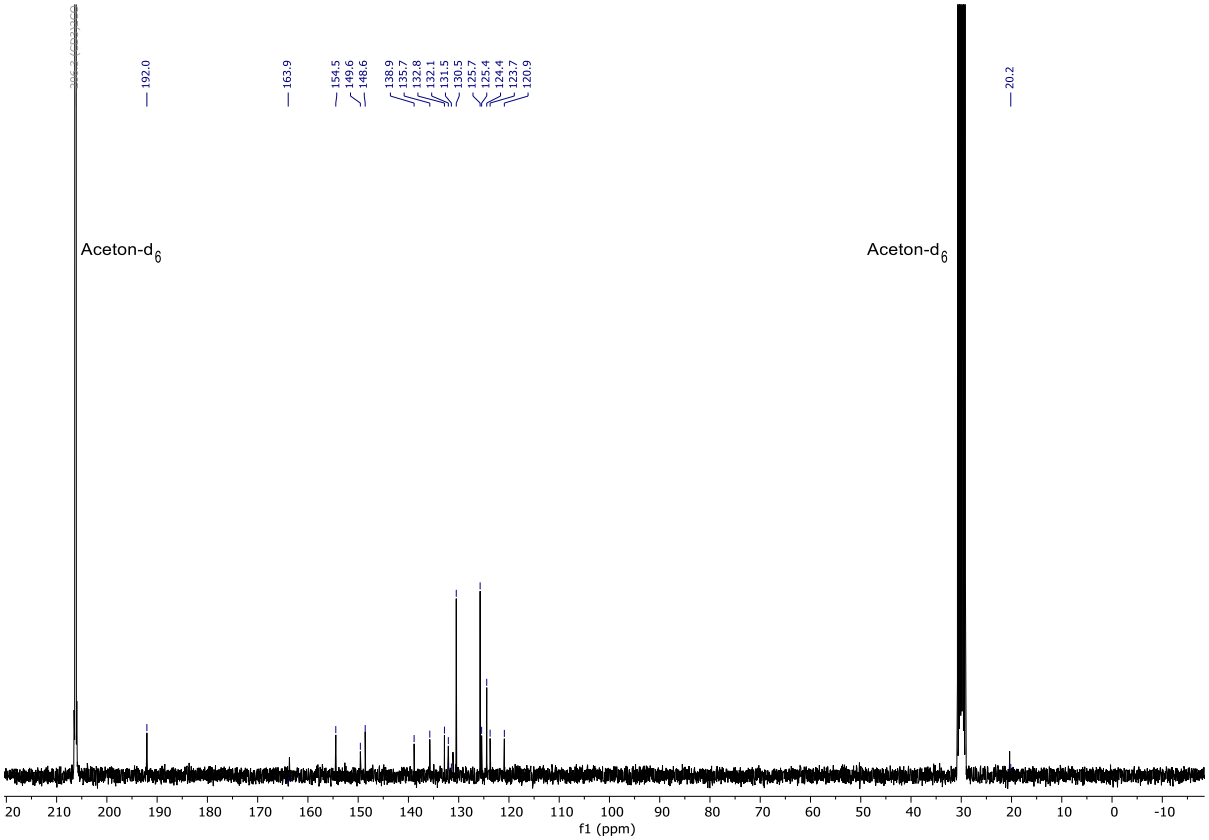
^{13}C-NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): Methyl 2-(4-(diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinat (**15a**)



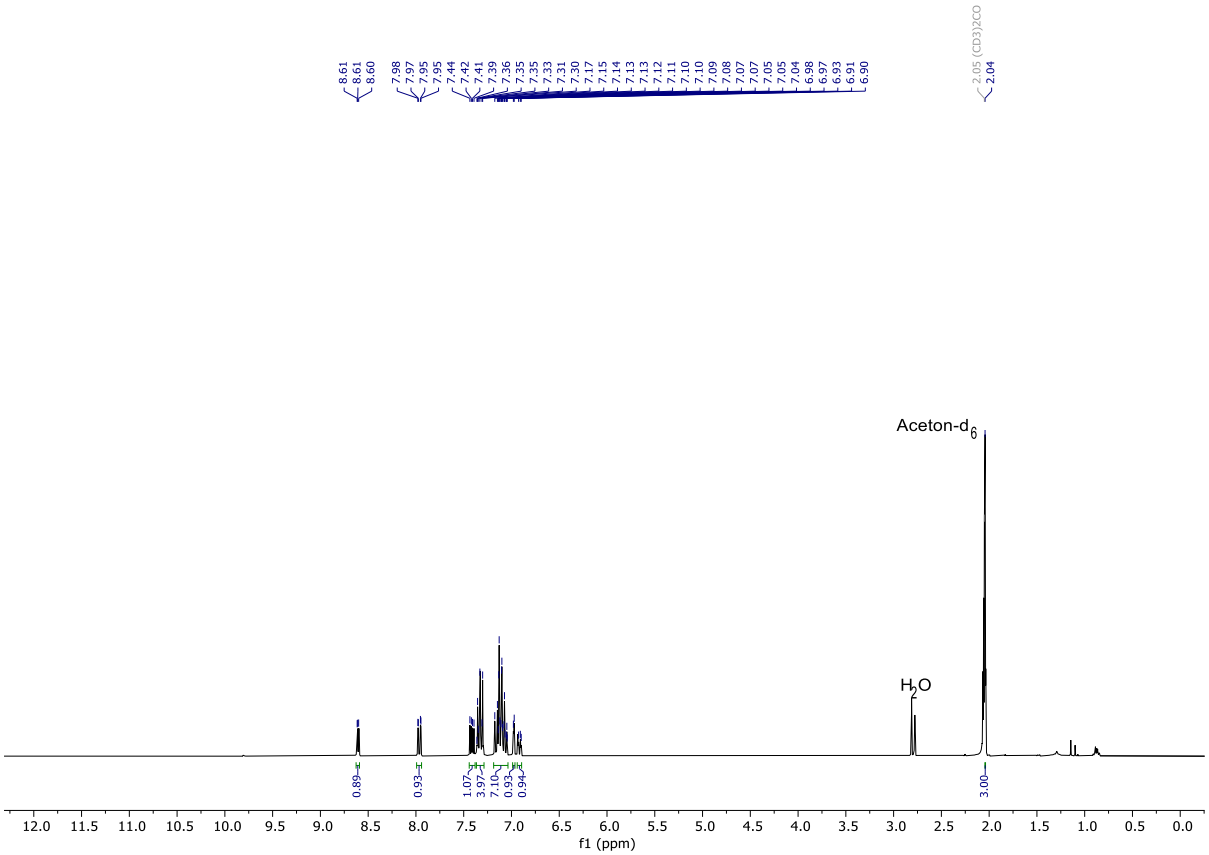
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinaldehyd (**15b**)



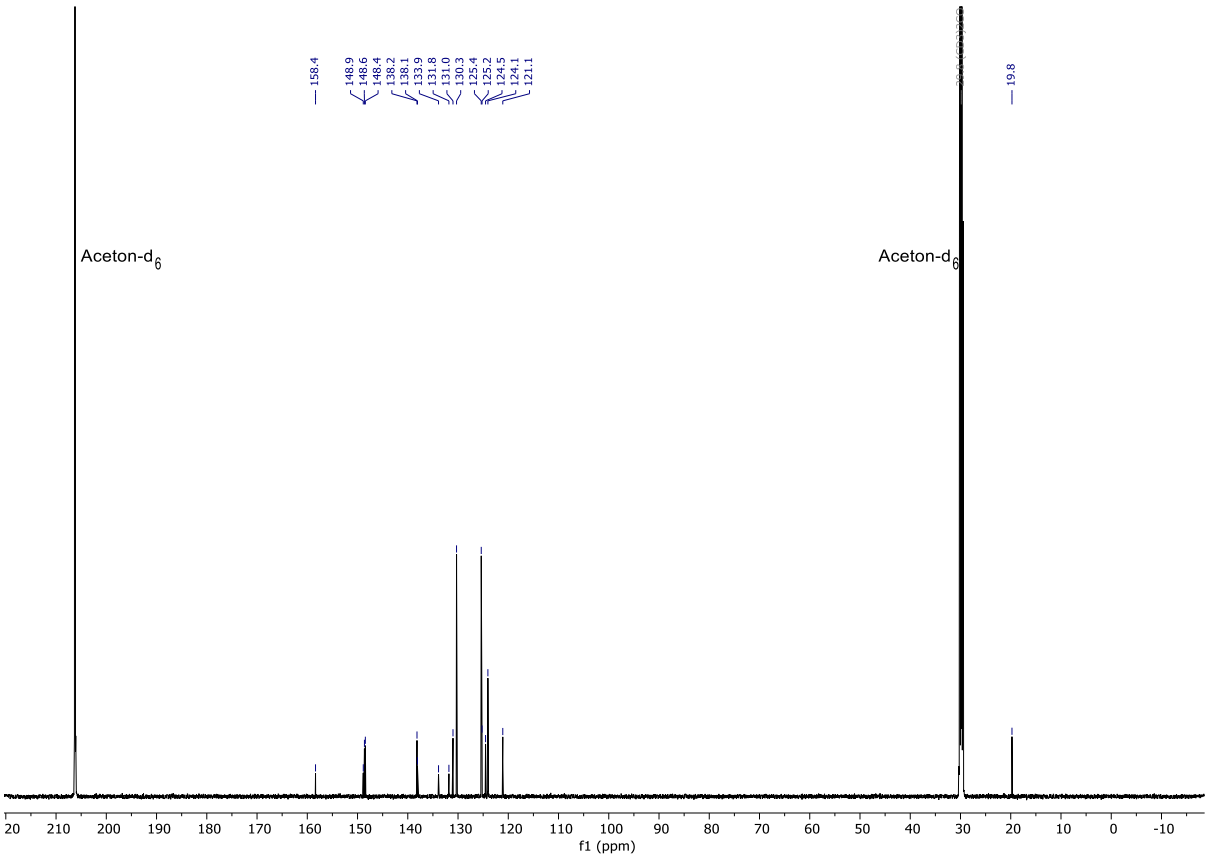
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinaldehyd (**15b**)



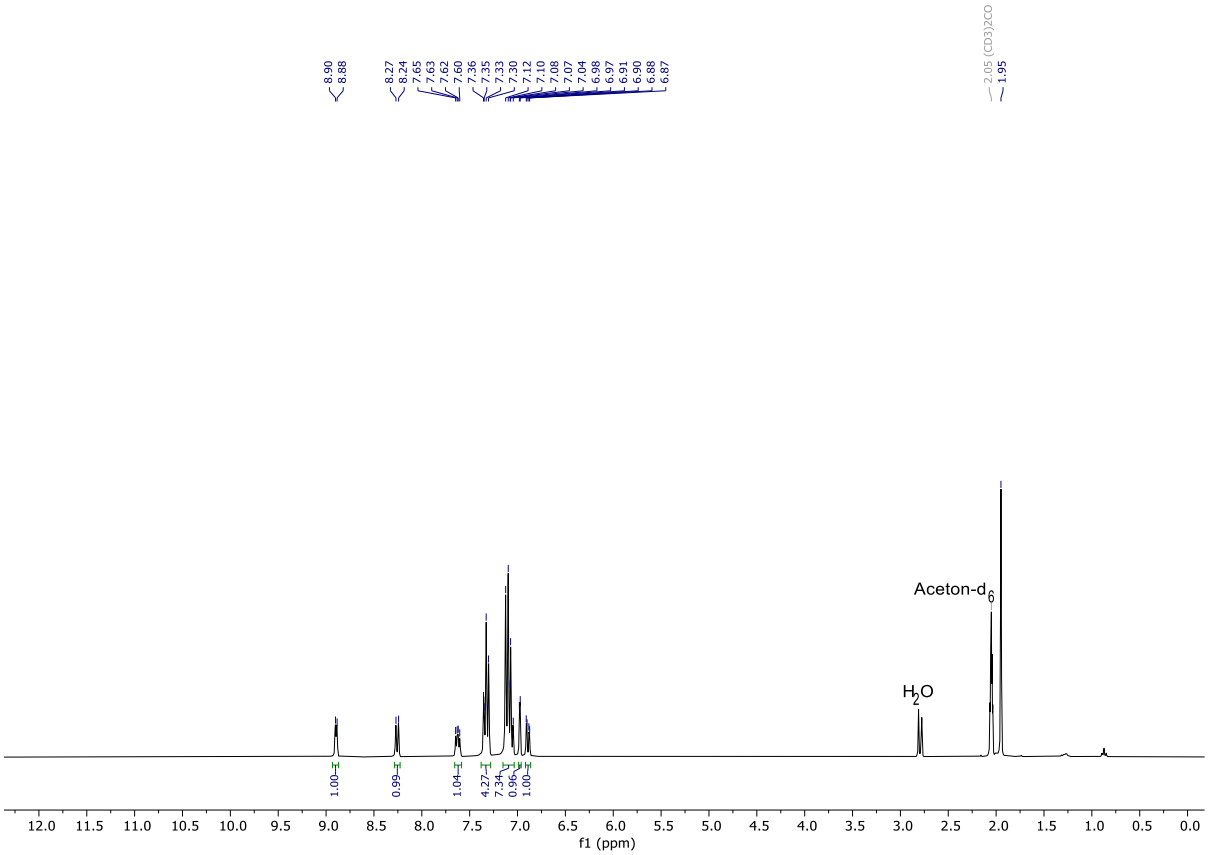
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**15c**)



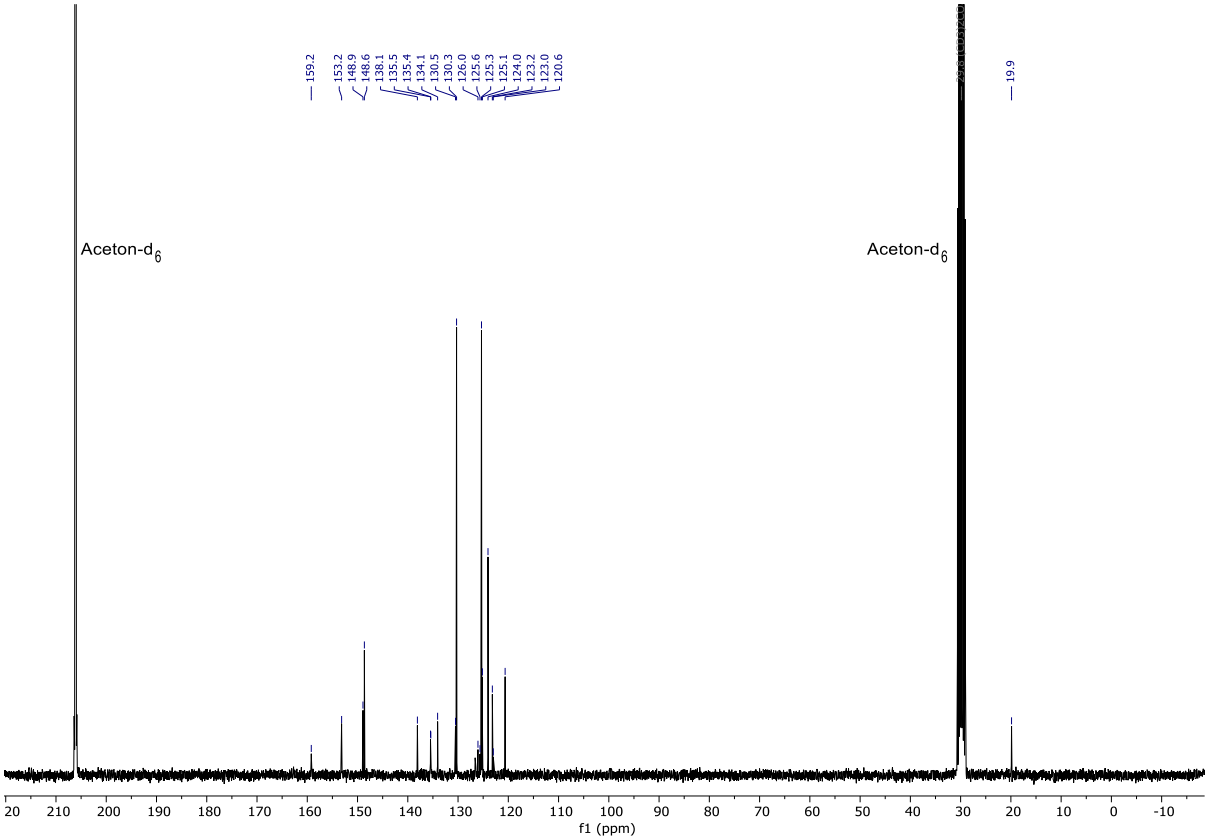
^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-3-methyl-*N,N*-diphenylanilin (**15c**)



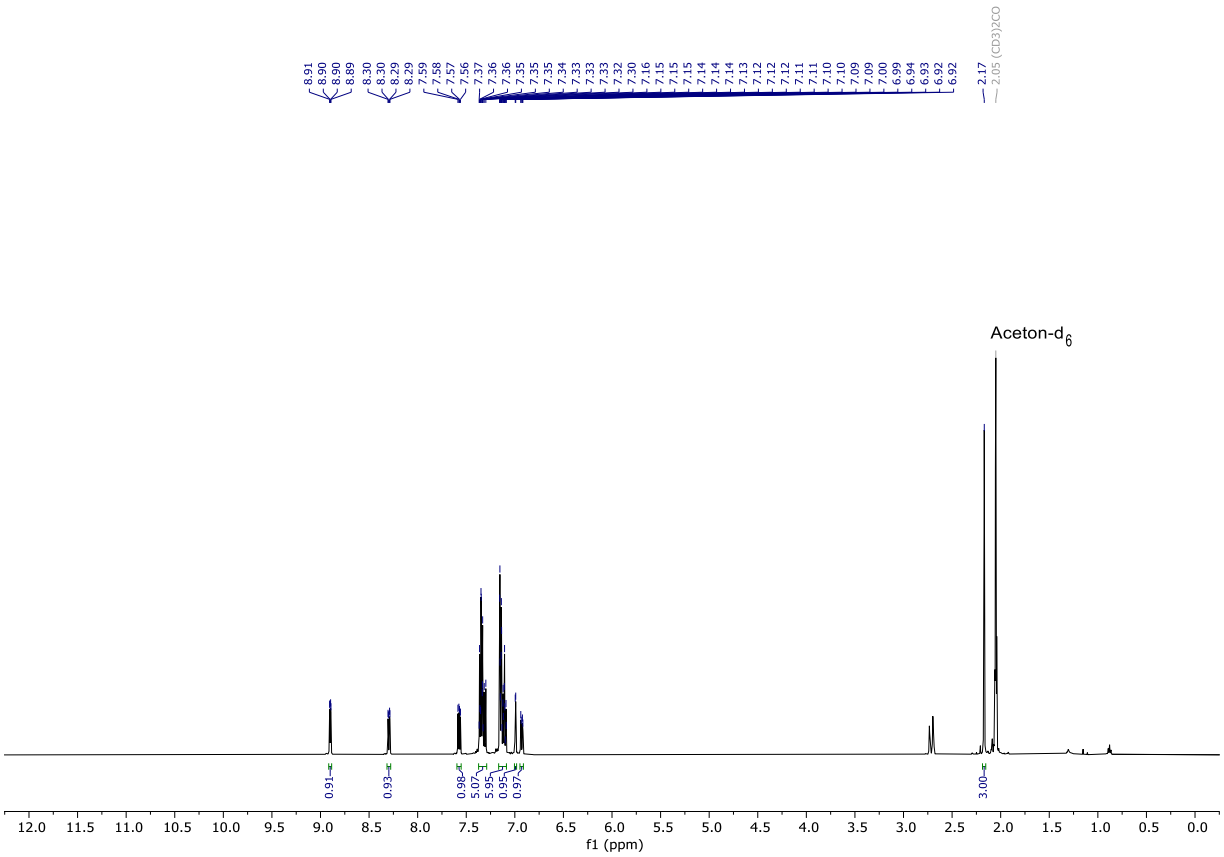
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**15d**)



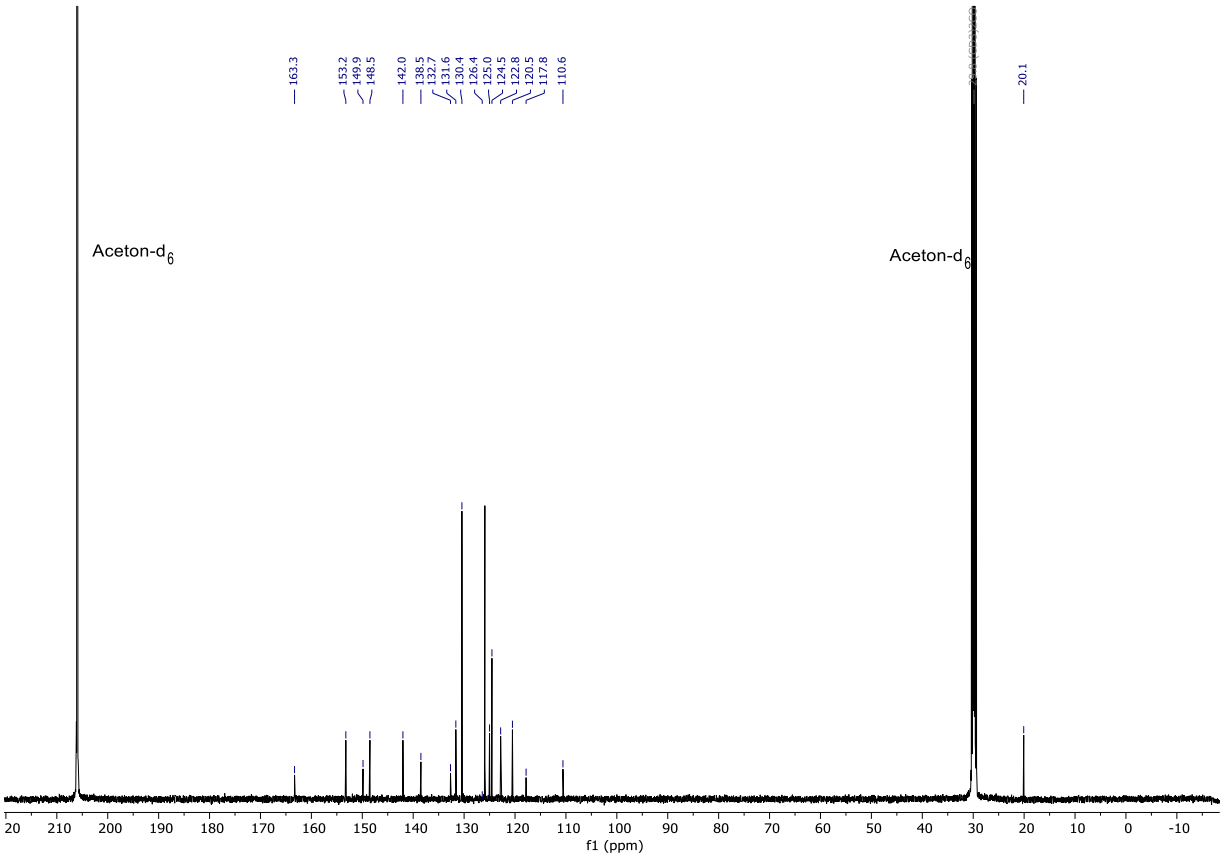
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 3-Methyl-*N,N*-diphenyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**15d**)



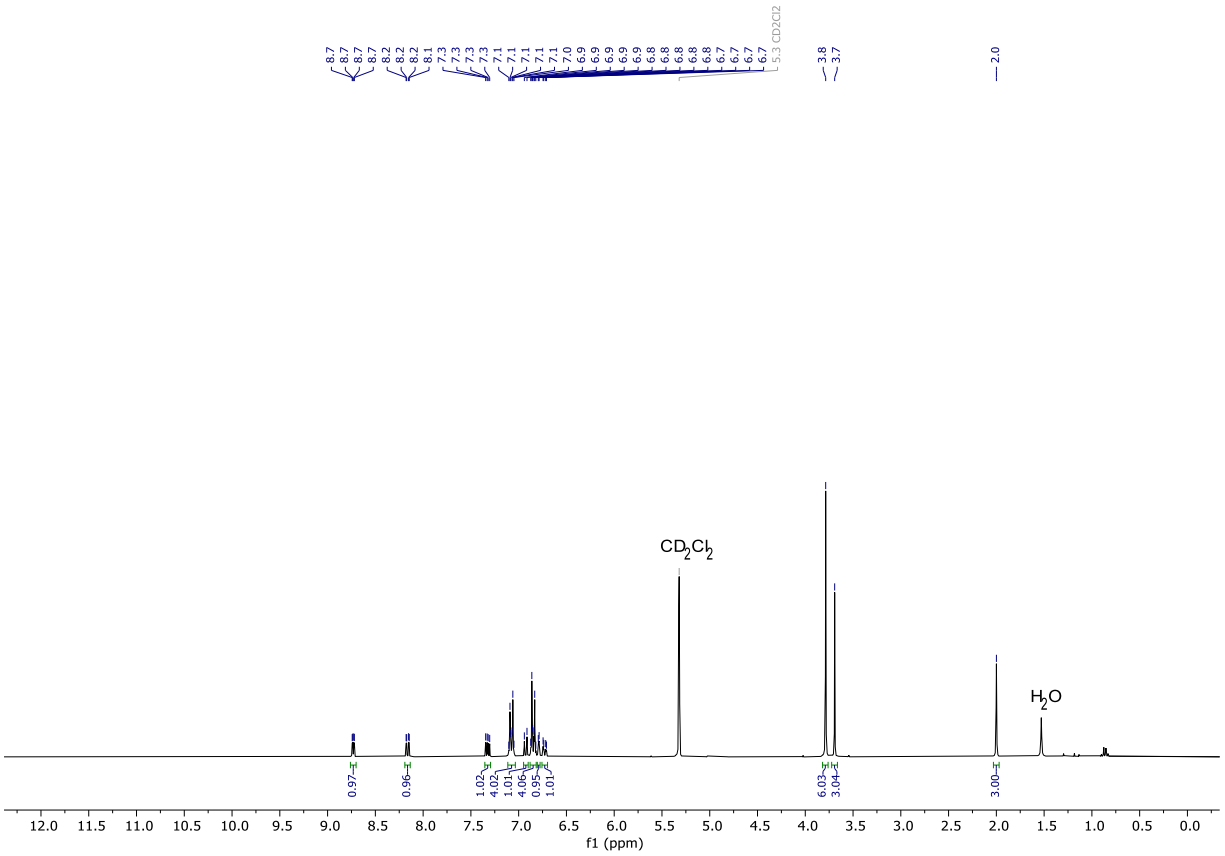
^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (**15e**)



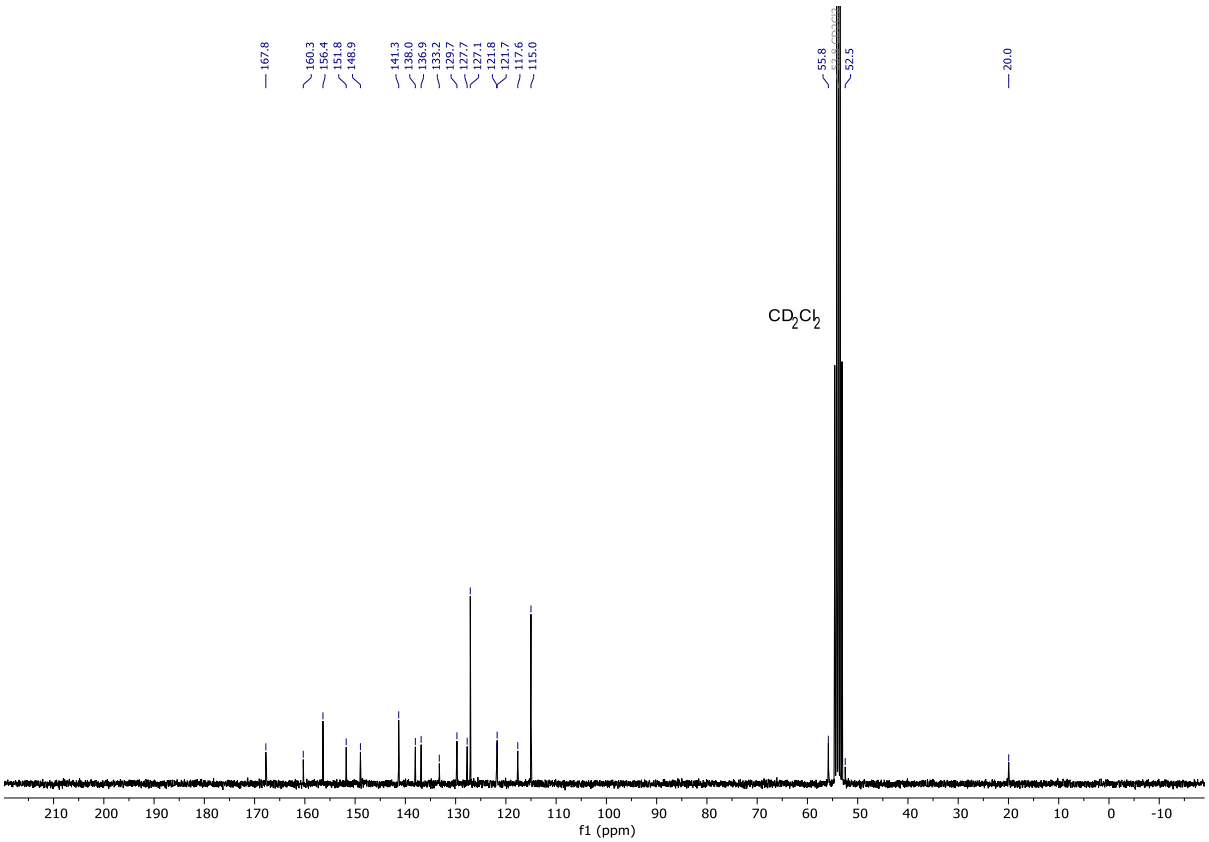
^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): 2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (**15e**)



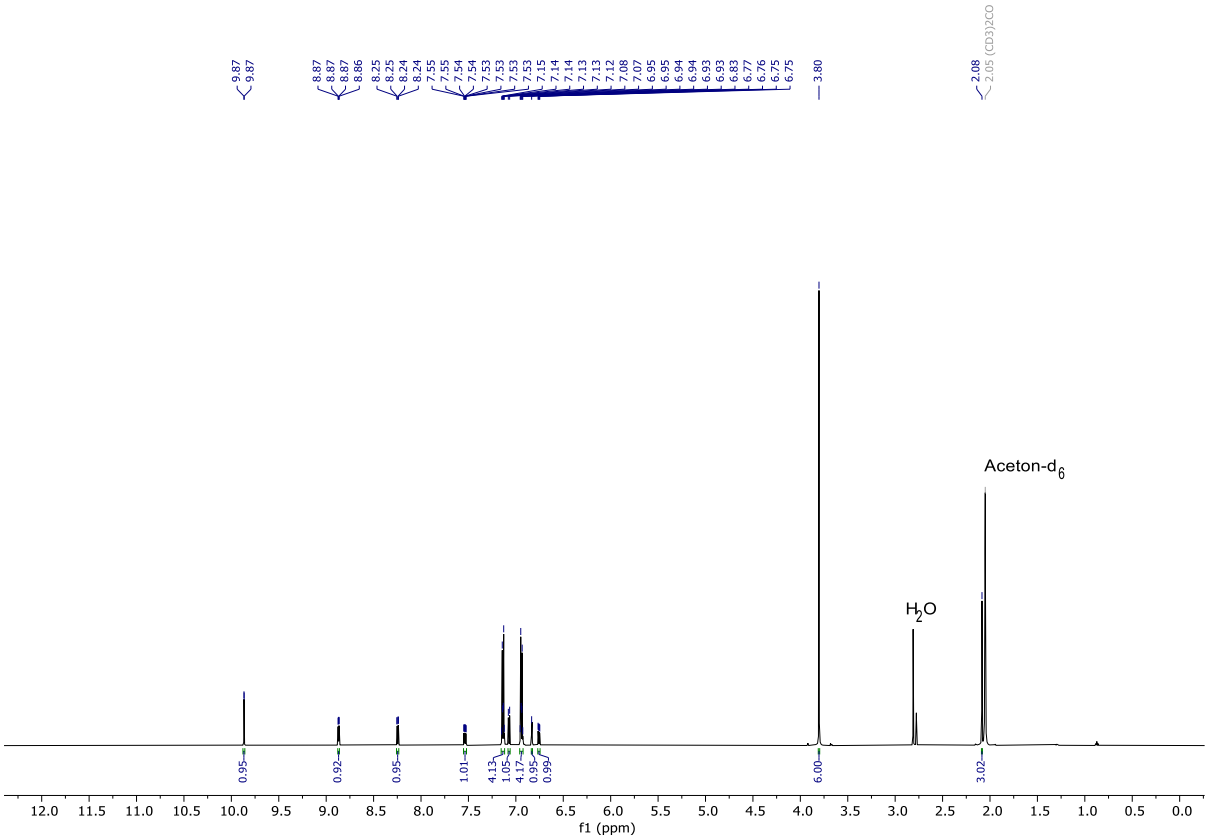
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): Methyl 2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinat (**16a**)



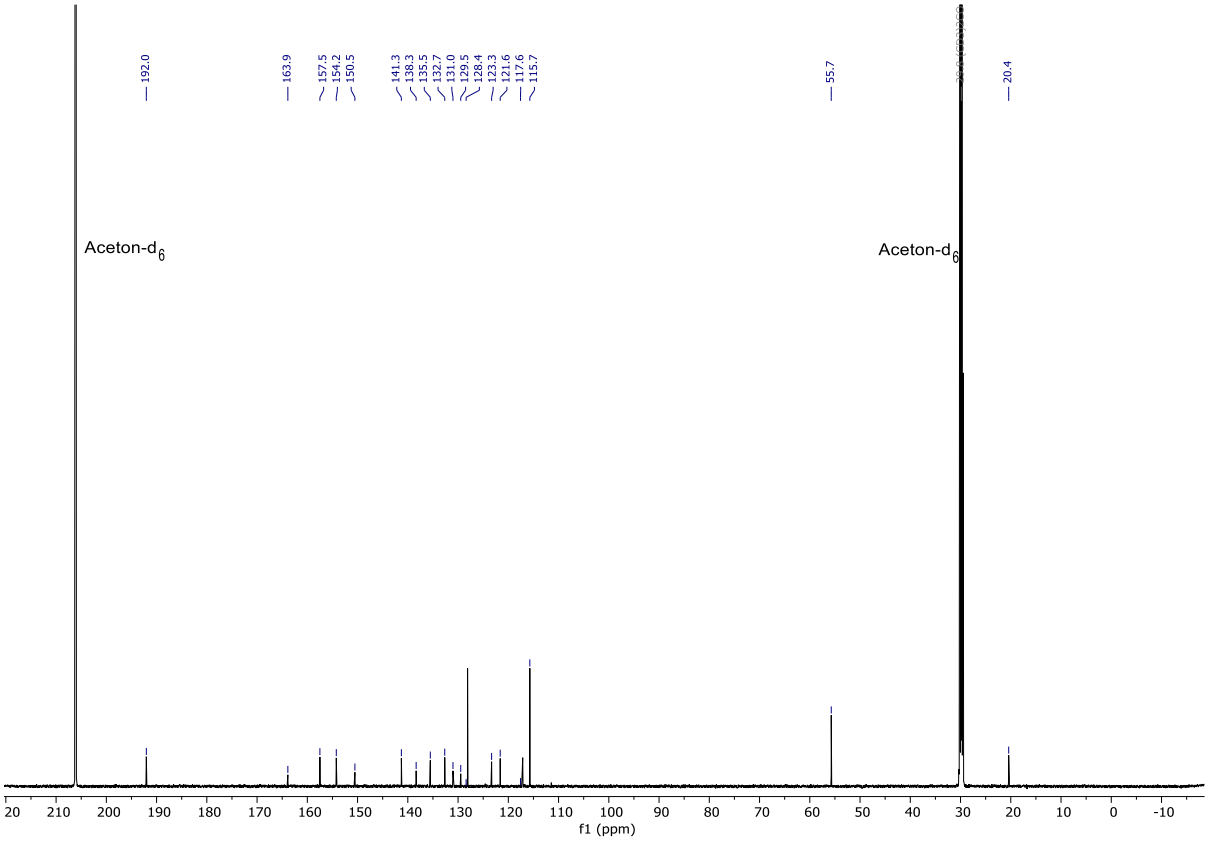
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): Methyl 2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinat (**16a**)



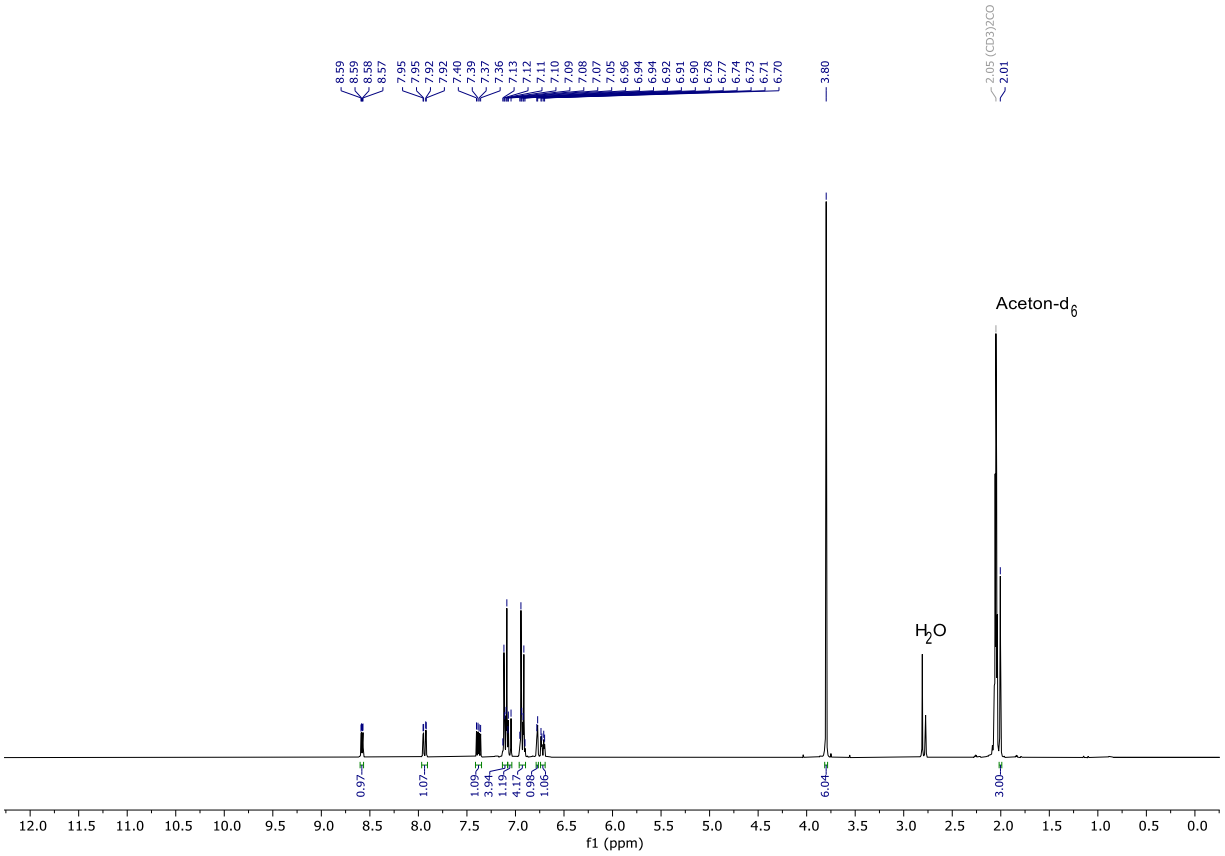
^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): 2-(4(-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinaldehyd (**16b**)



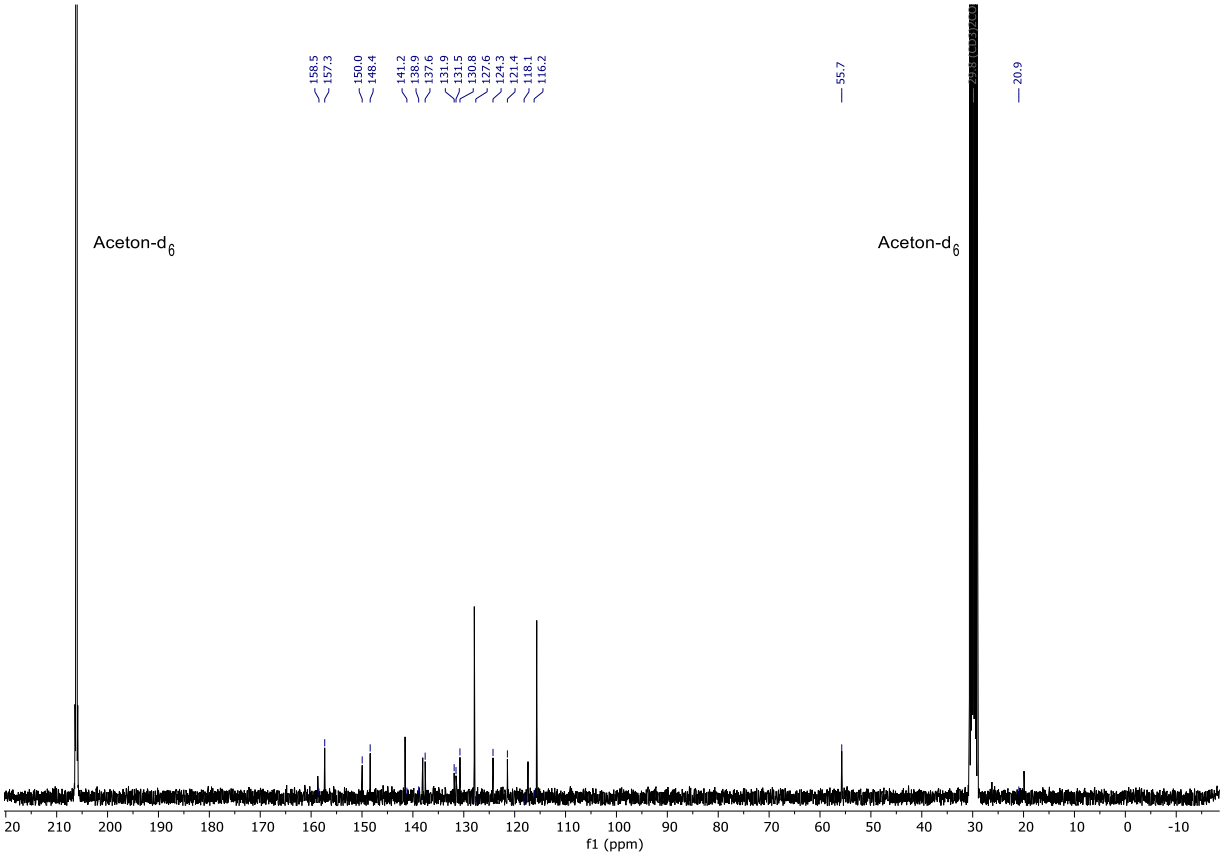
^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): 2-(4(-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinaldehyd (**16b**)



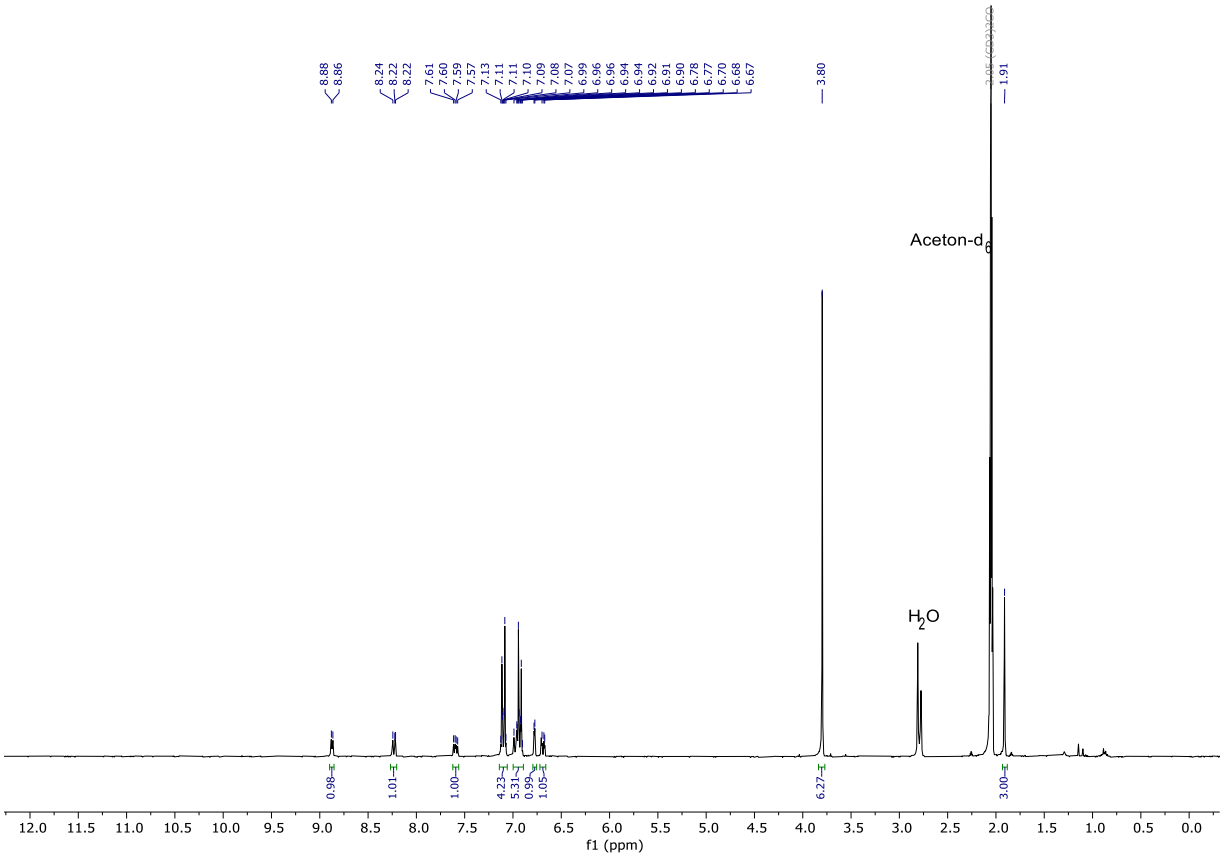
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**16c**)



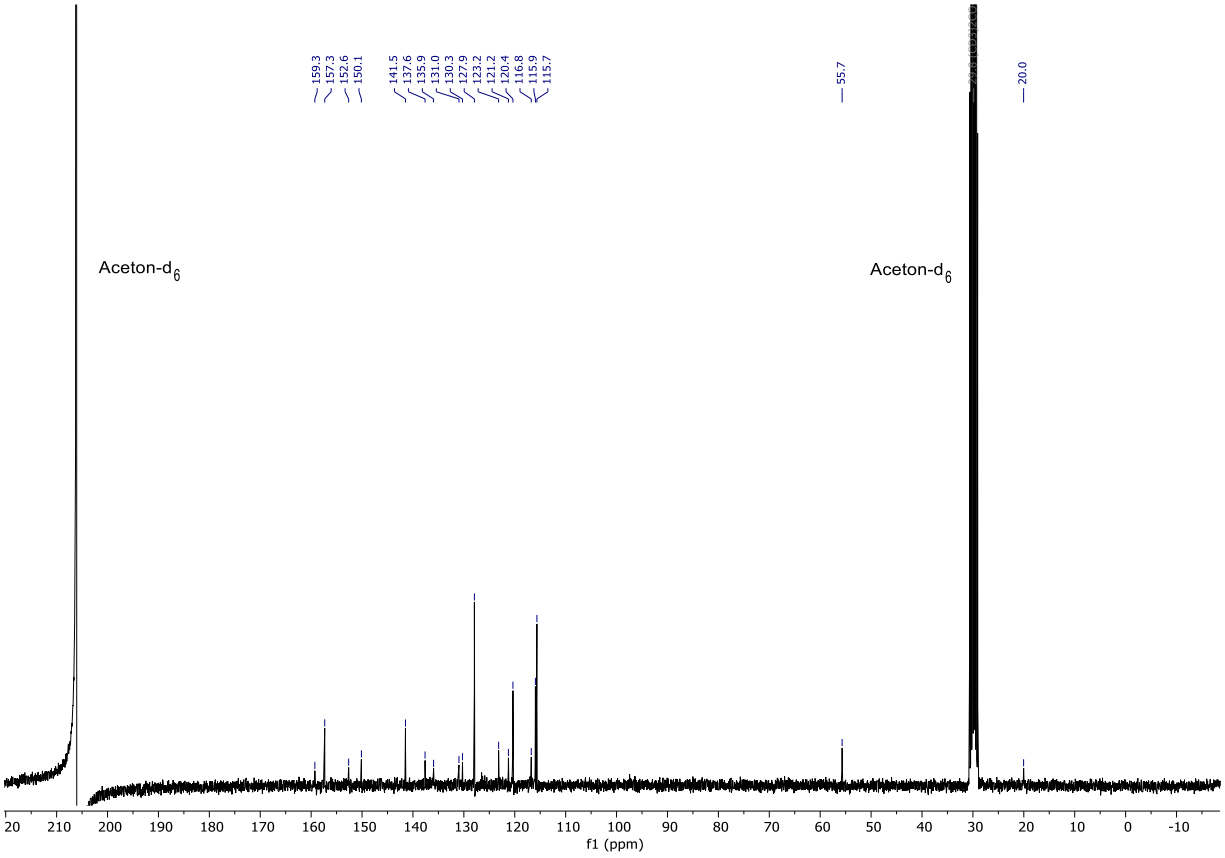
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4-(3-Chlorpyridin-2-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**16c**)



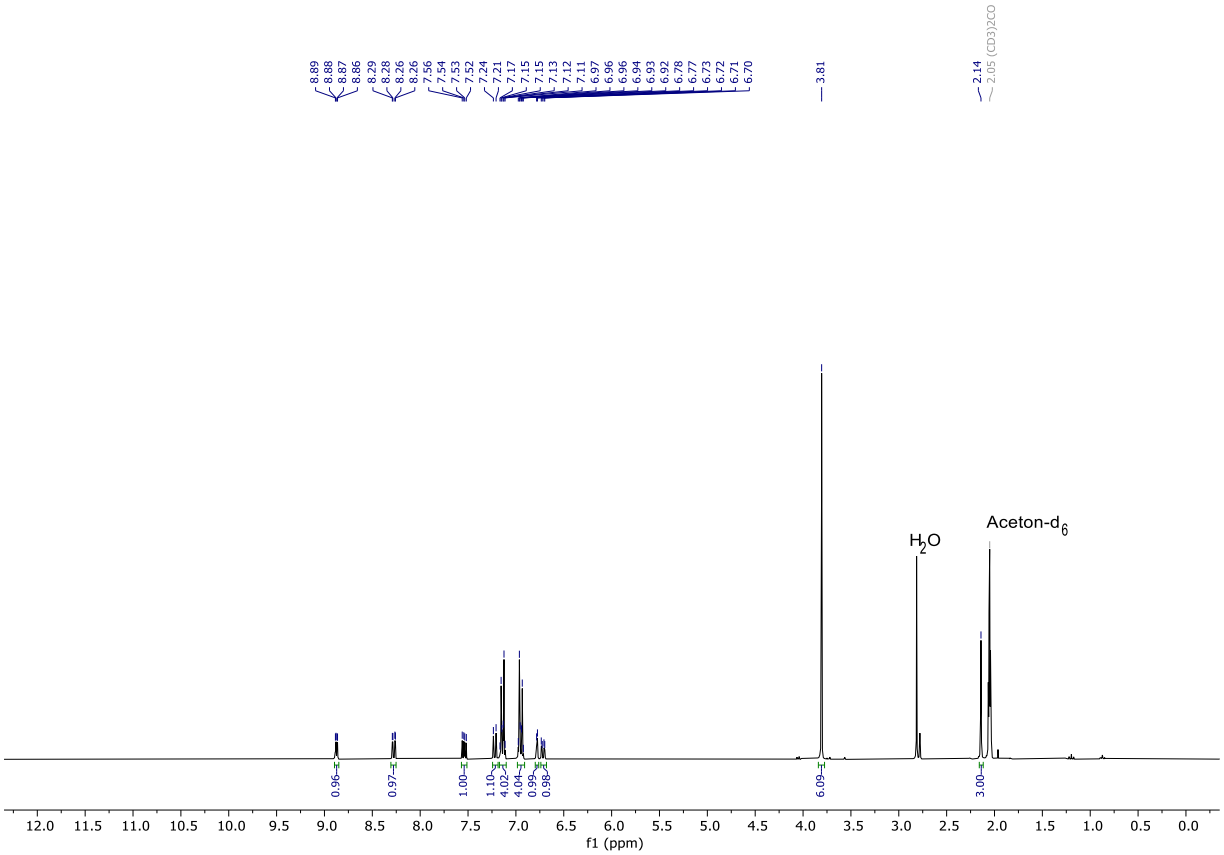
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): *N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-3-methyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**16d**)



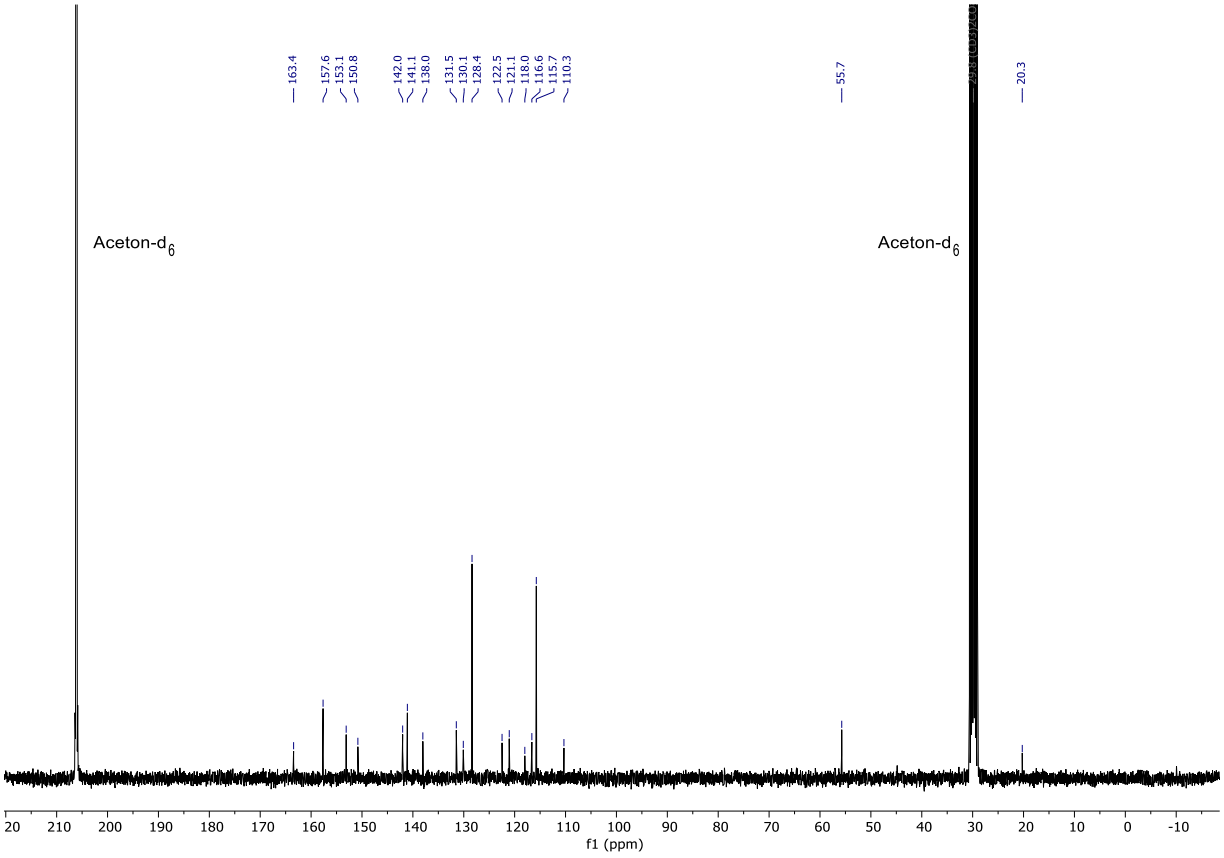
^{13}C-NMR (151 MHz, Aceton-d_6): *N,N*-Bis(4-methoxyphenyl)-3-methyl-4-(3-(trifluormethyl)pyridin-2-yl)anilin (**16d**)



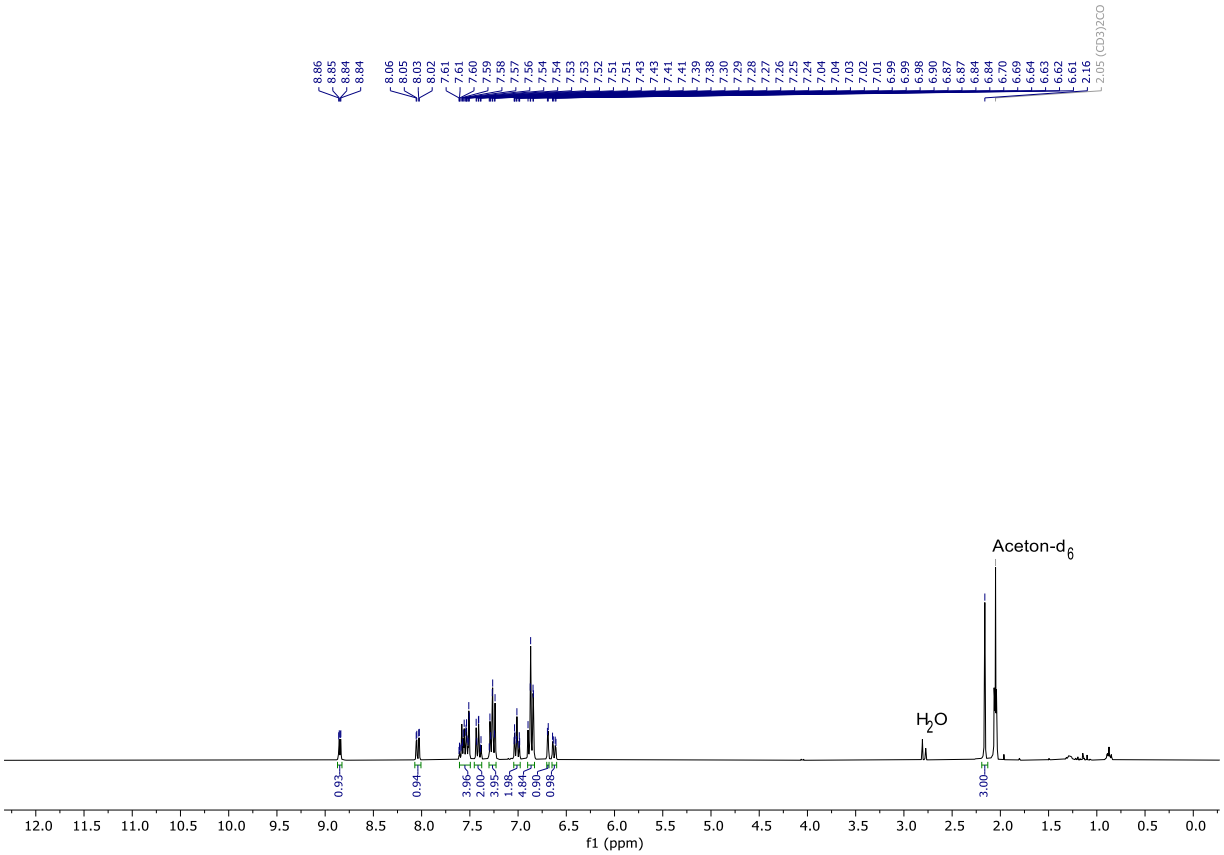
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 2-(4-(Bis(-4.methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (**16e**)



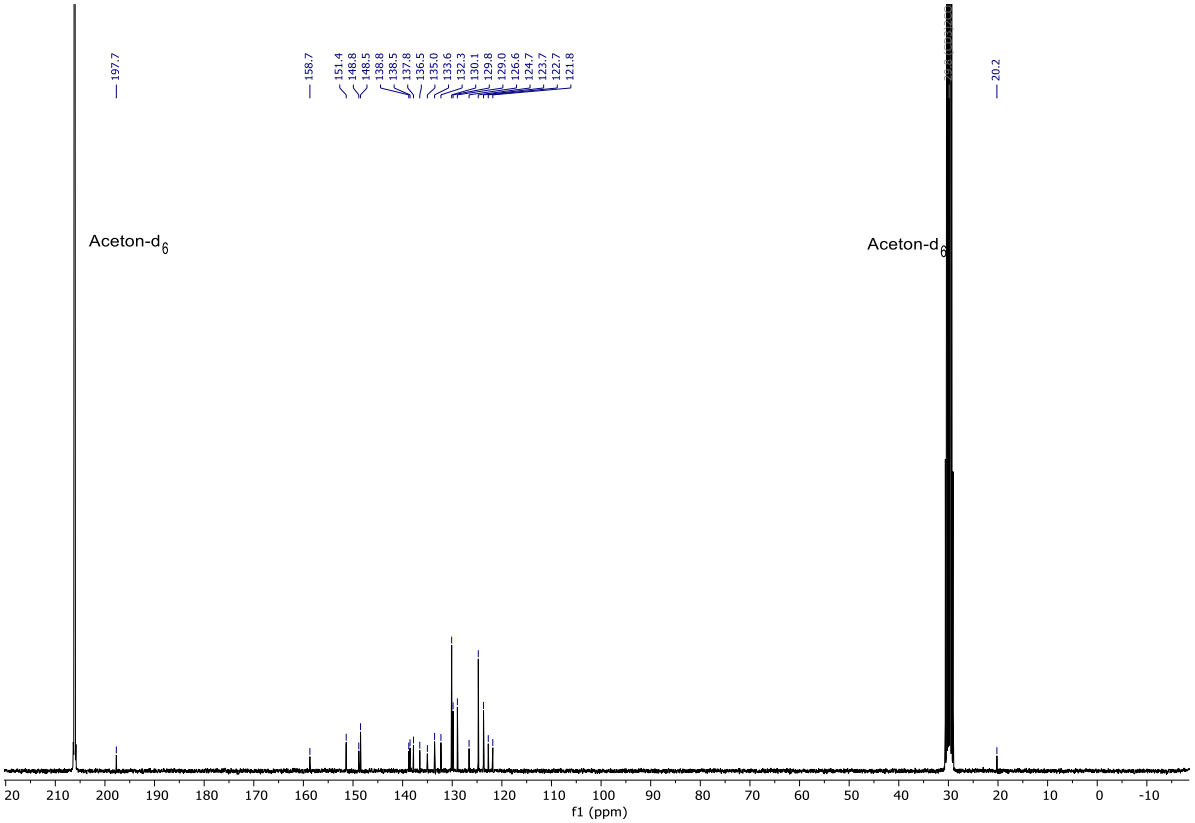
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 2-(4-(Bis(-4.methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)nicotinonitril (**16e**)



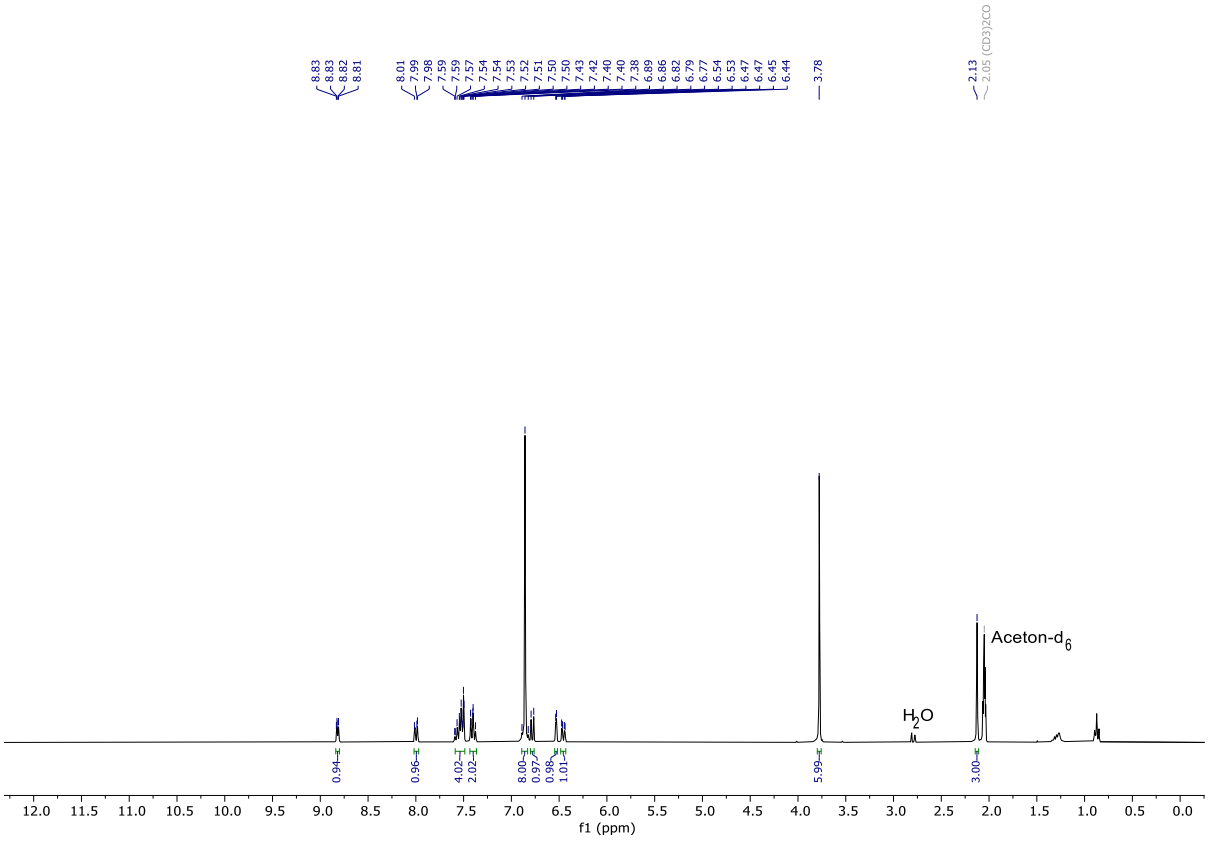
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): (2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**18a**)



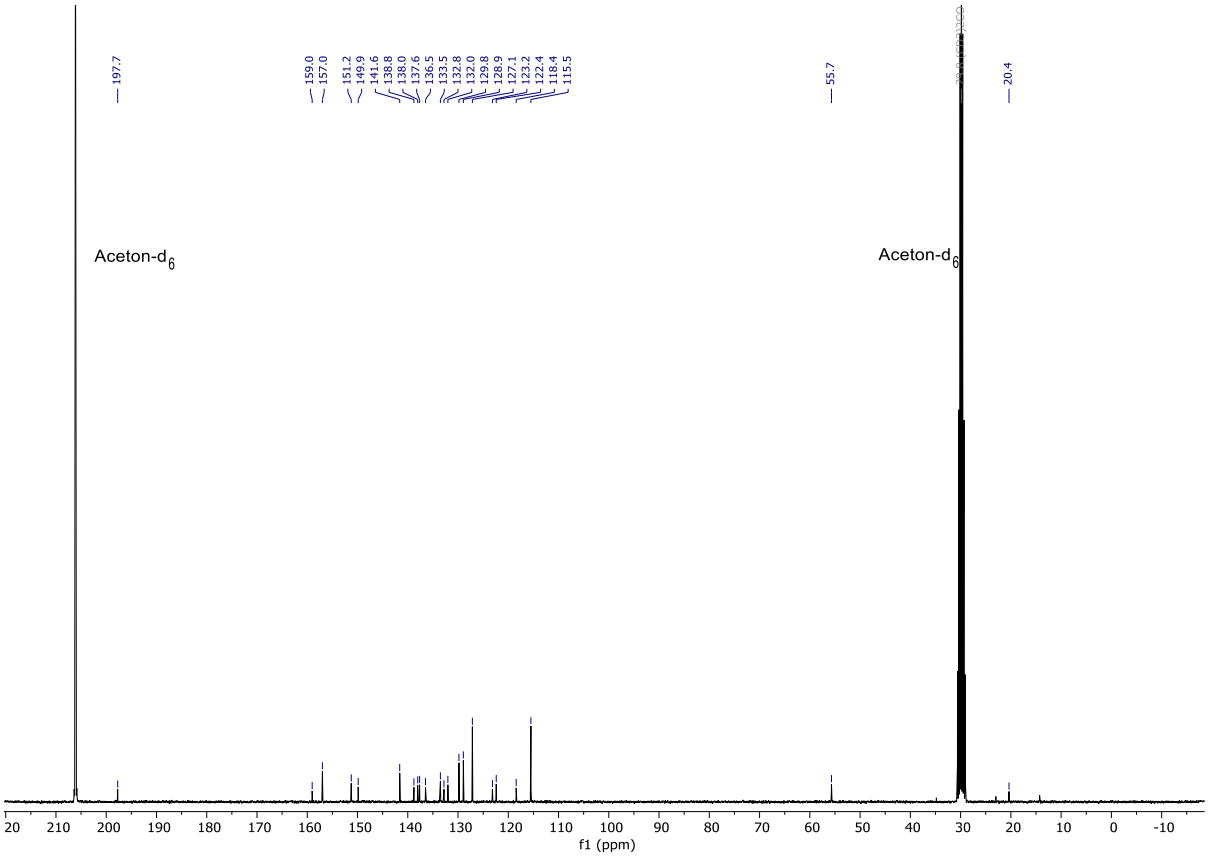
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): (2-(4-(Diphenylamino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**18a**)



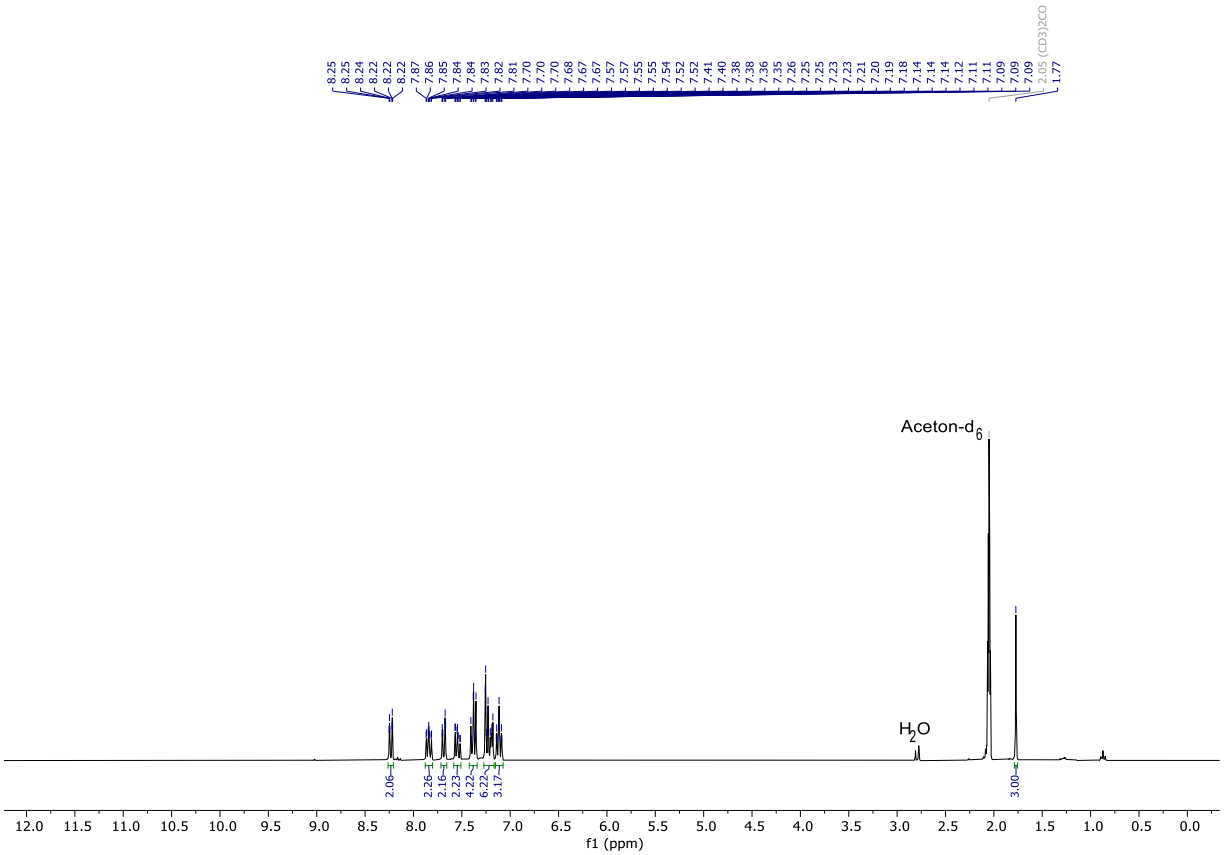
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): (2-(4-Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**18b**)



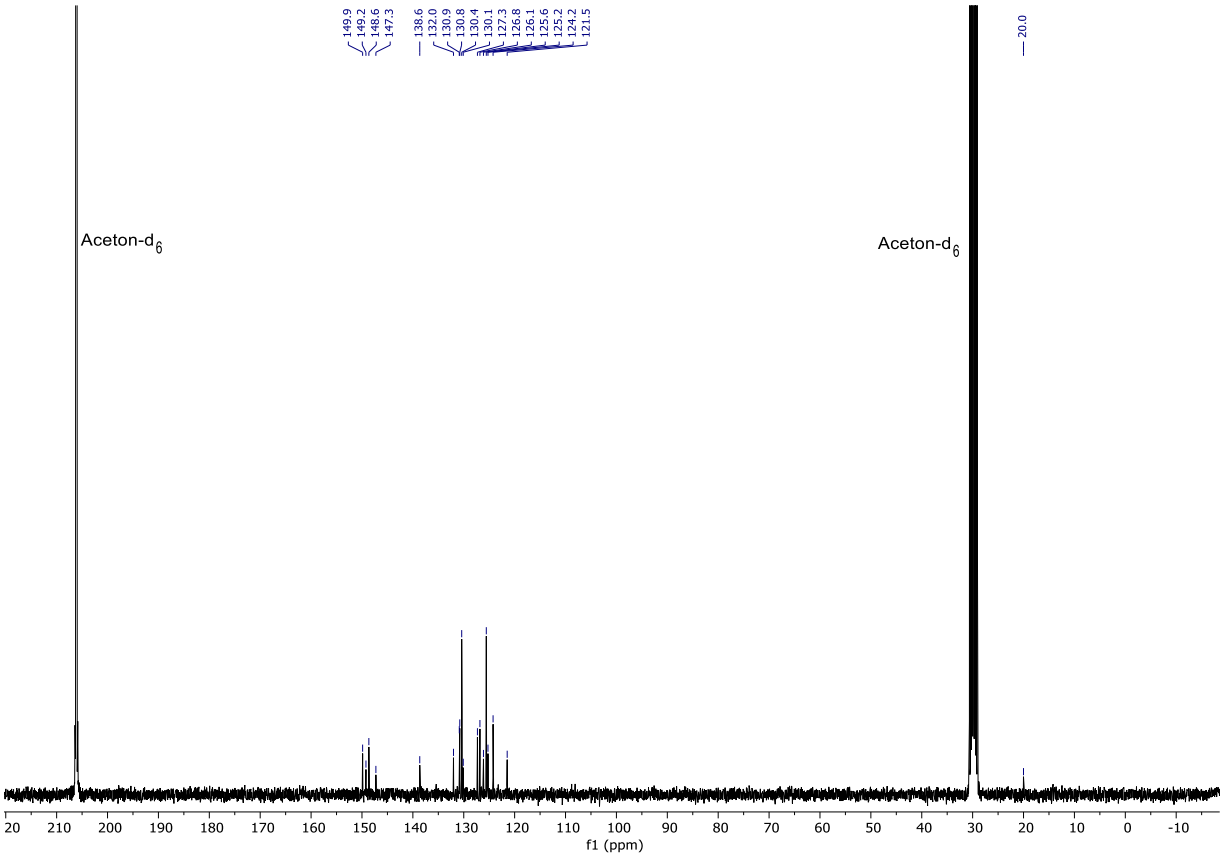
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): (2-(4-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2-methylphenyl)pyridin-3-yl)(phenyl)methanon (**18b**)



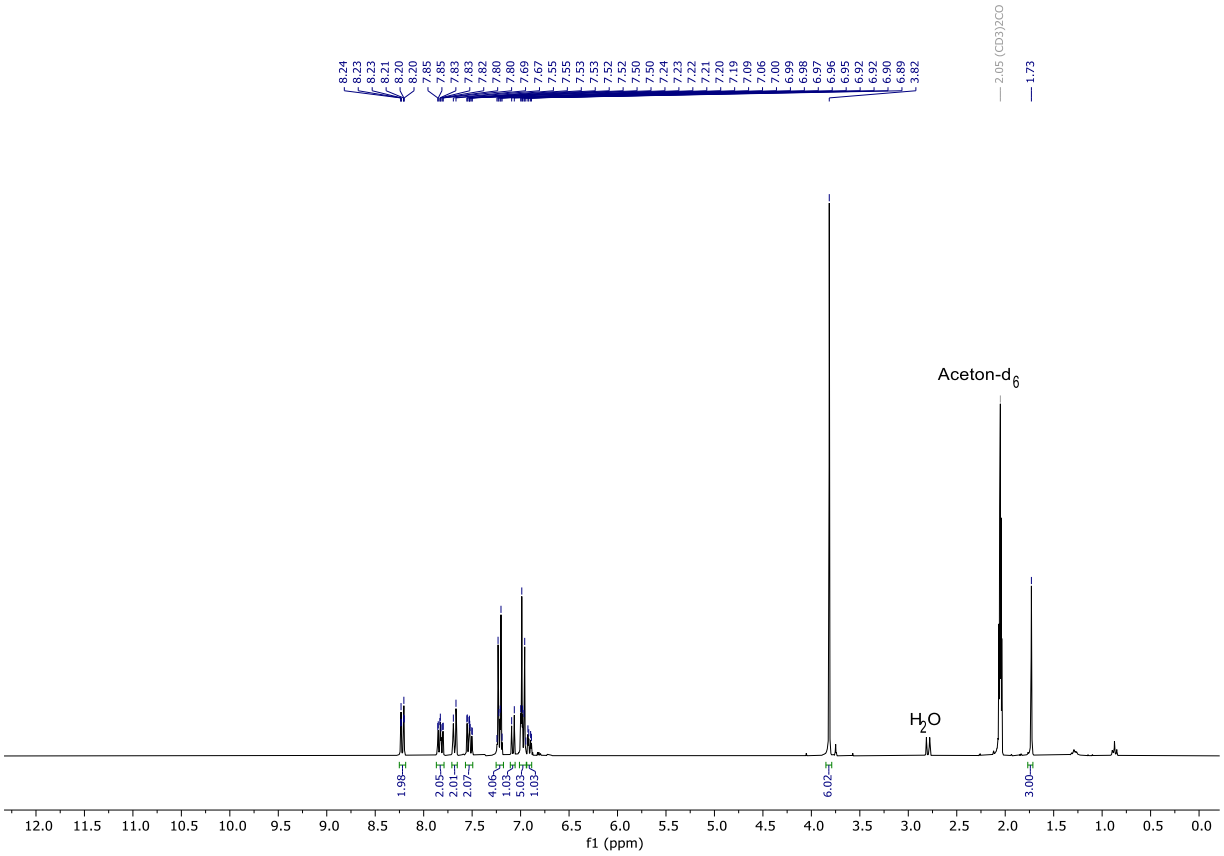
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6) 4-(Acridin-9-yl)-3-methyl-*N,N*,diphenylanilin (**20a**)



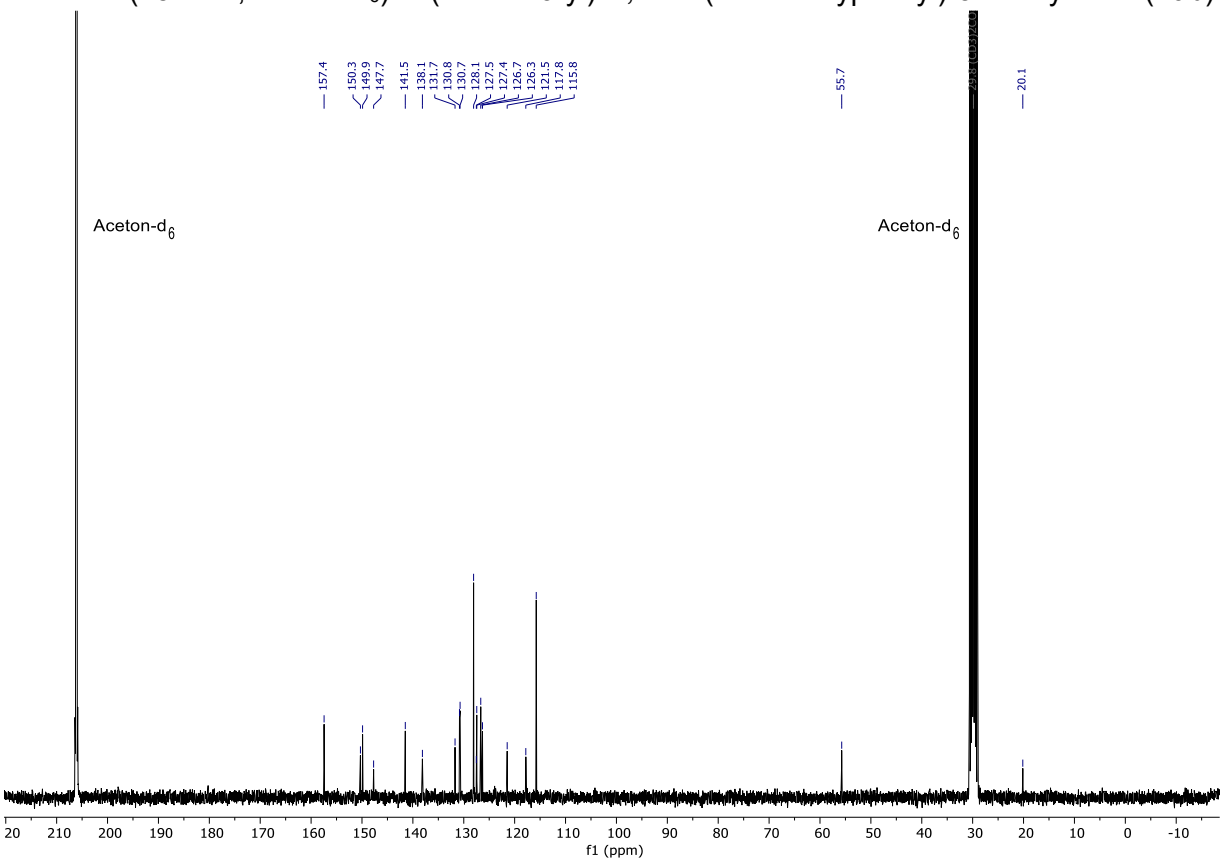
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6) 4-(Acridin-9-yl)-3-methyl-*N,N*,diphenylanilin (**20a**)



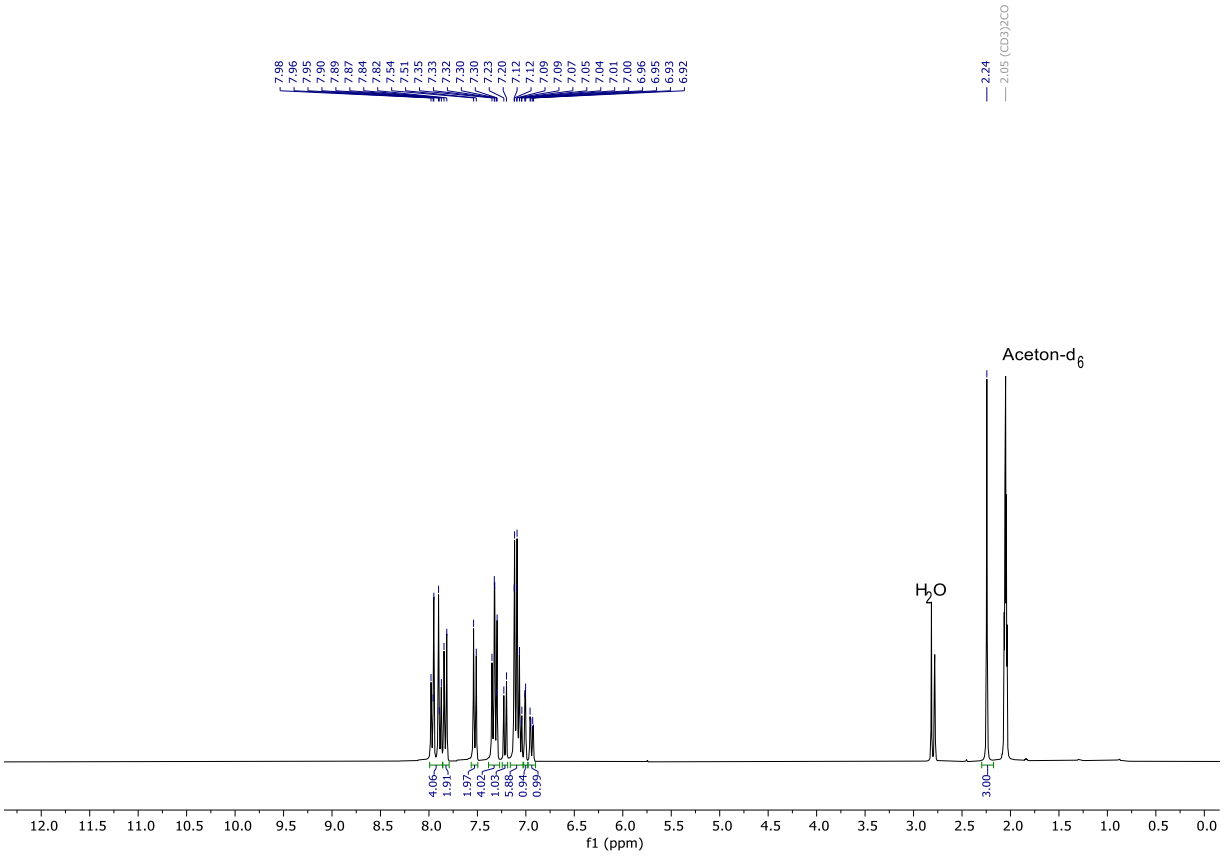
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4-(Acridin-9-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**20b**)



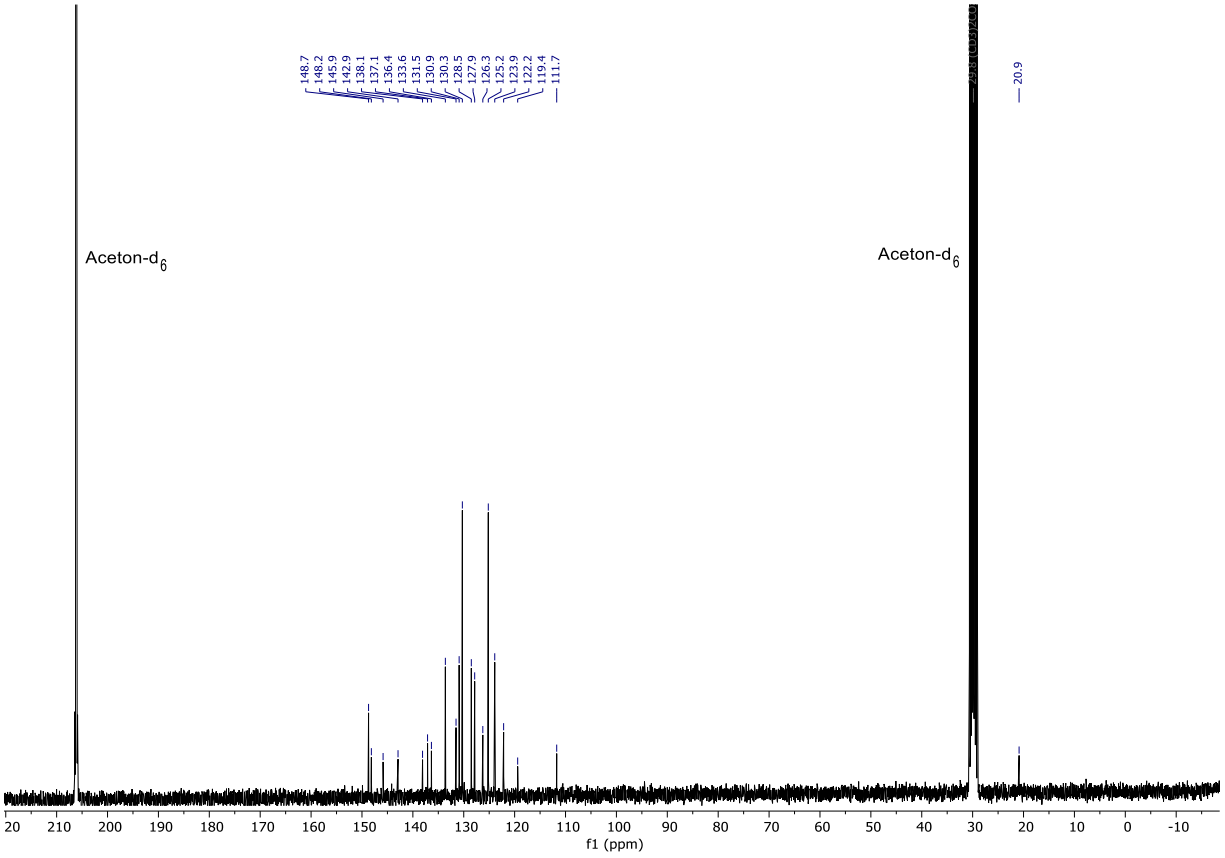
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4-(Acridin-9-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)-3-methylanilin (**20b**)



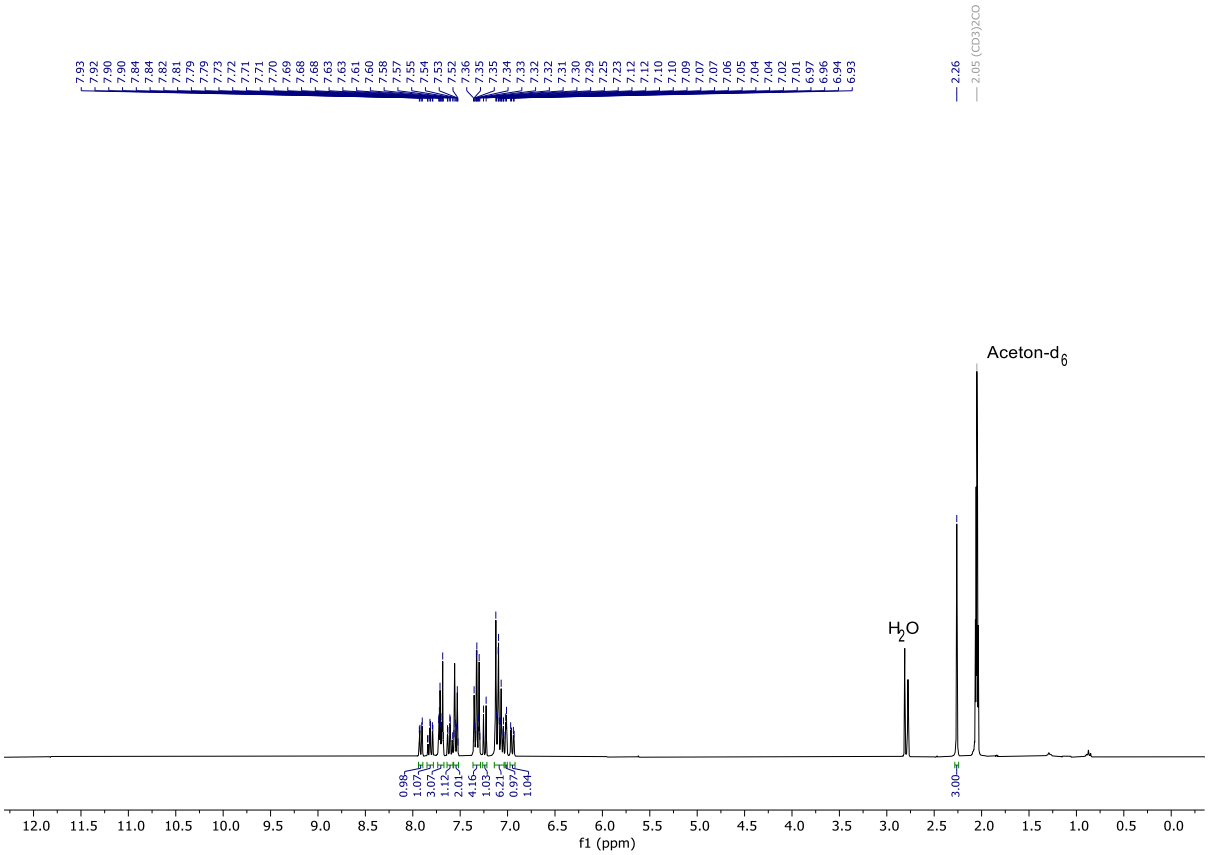
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**22a**)



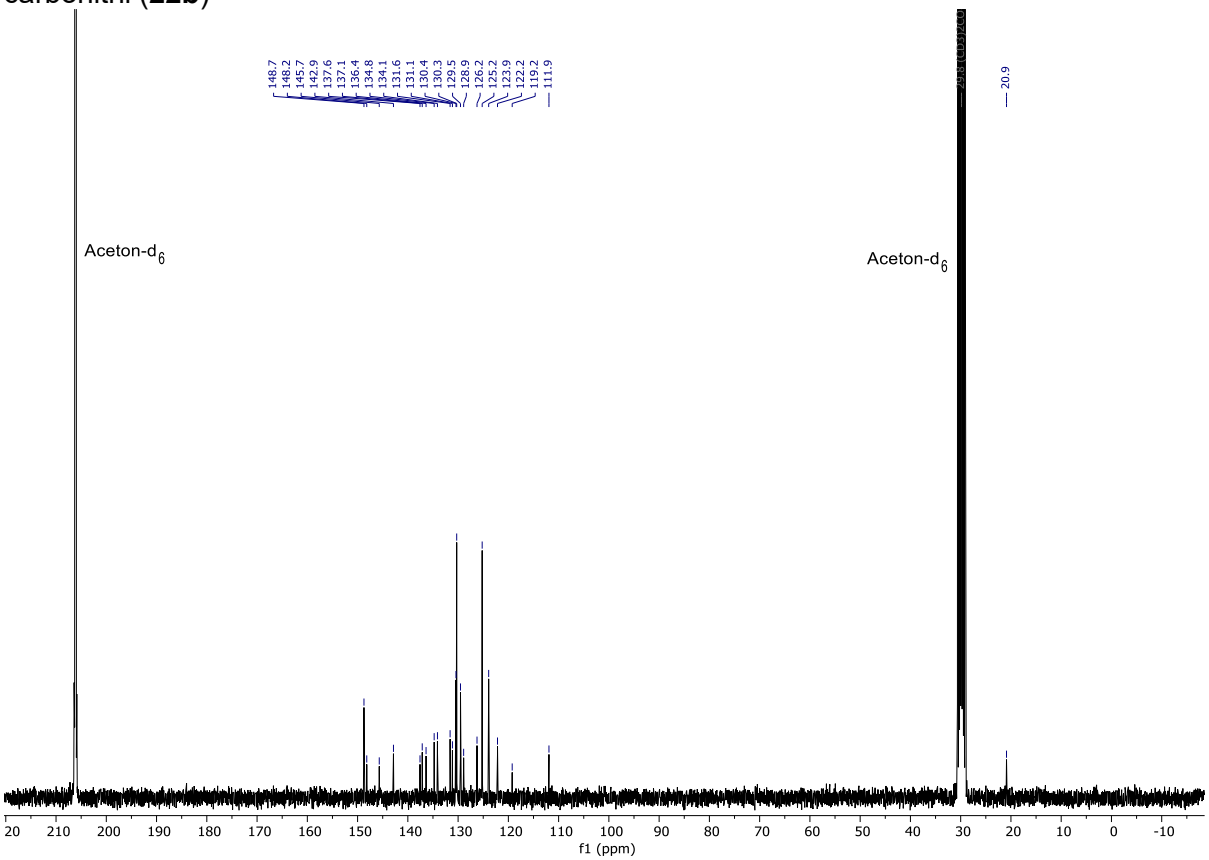
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**22a**)



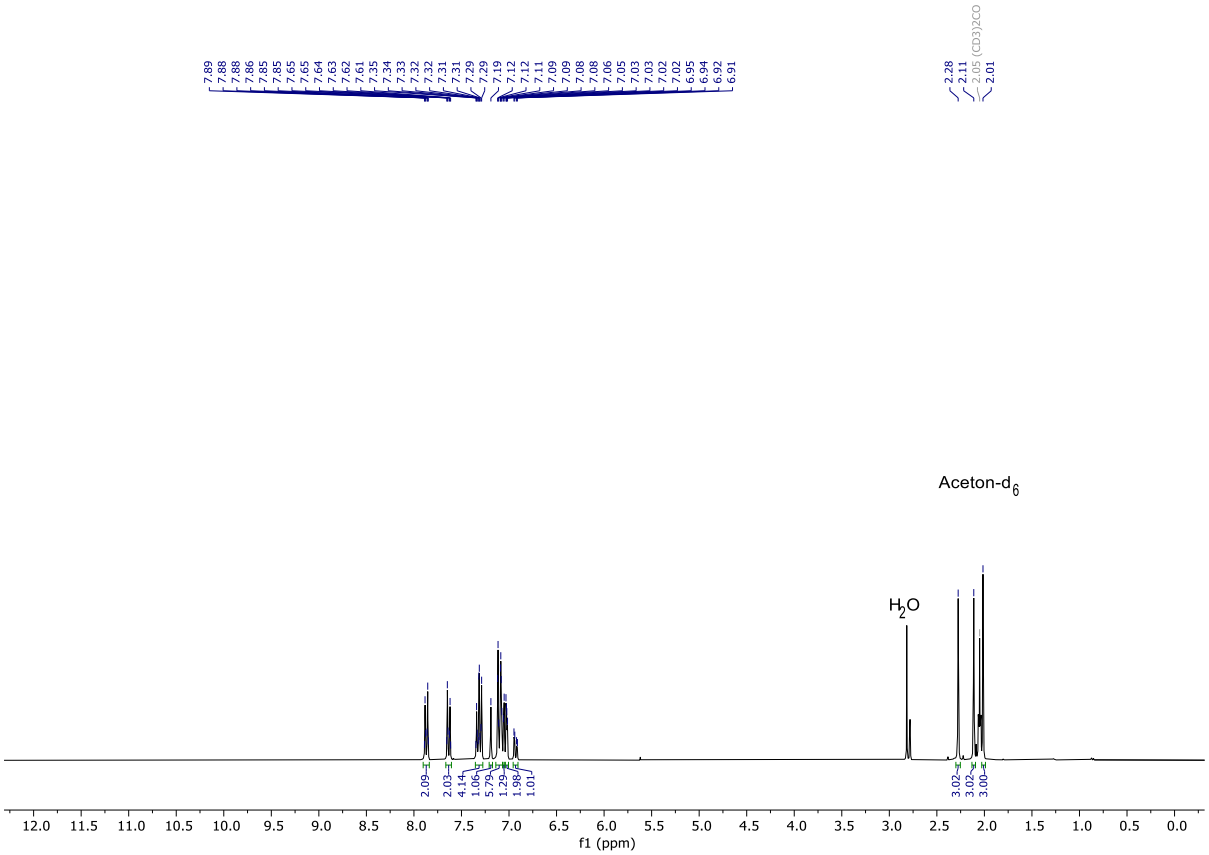
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**22b**)



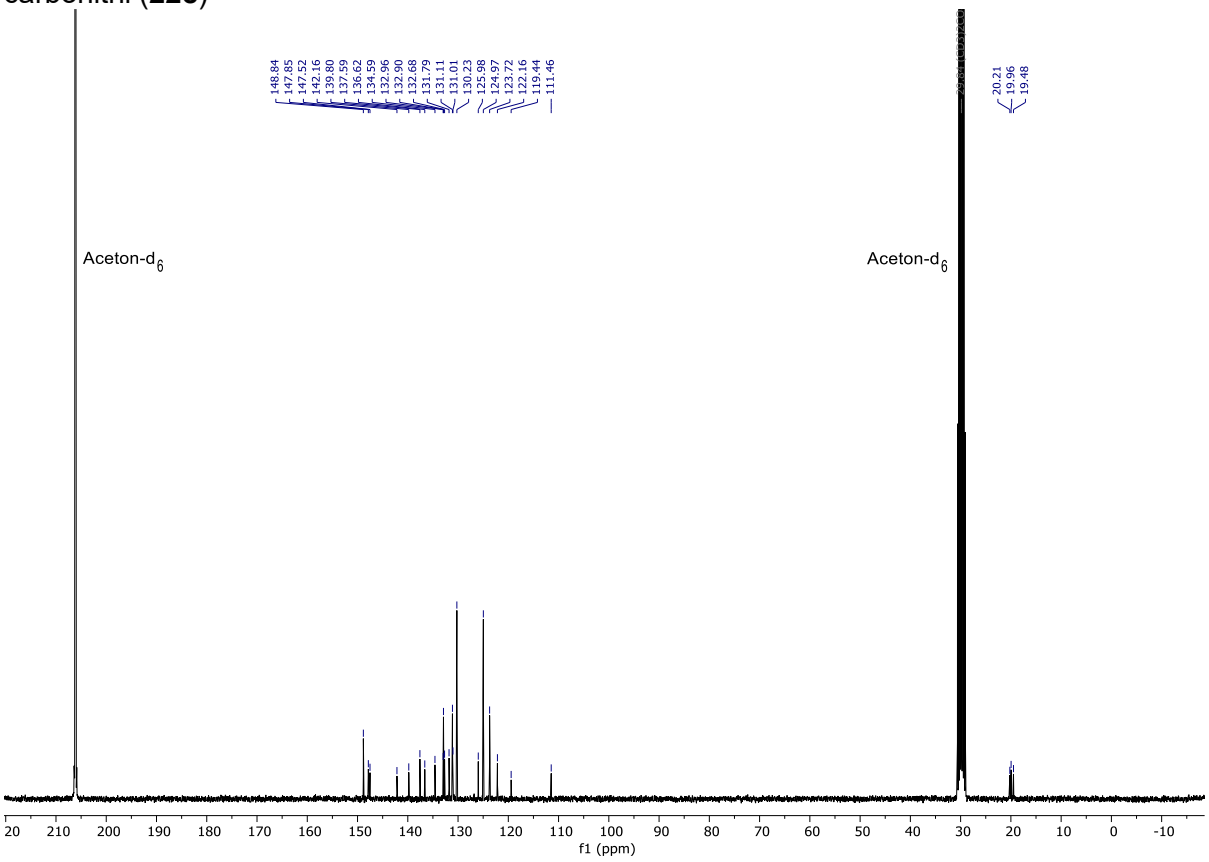
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2’‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**22b**)



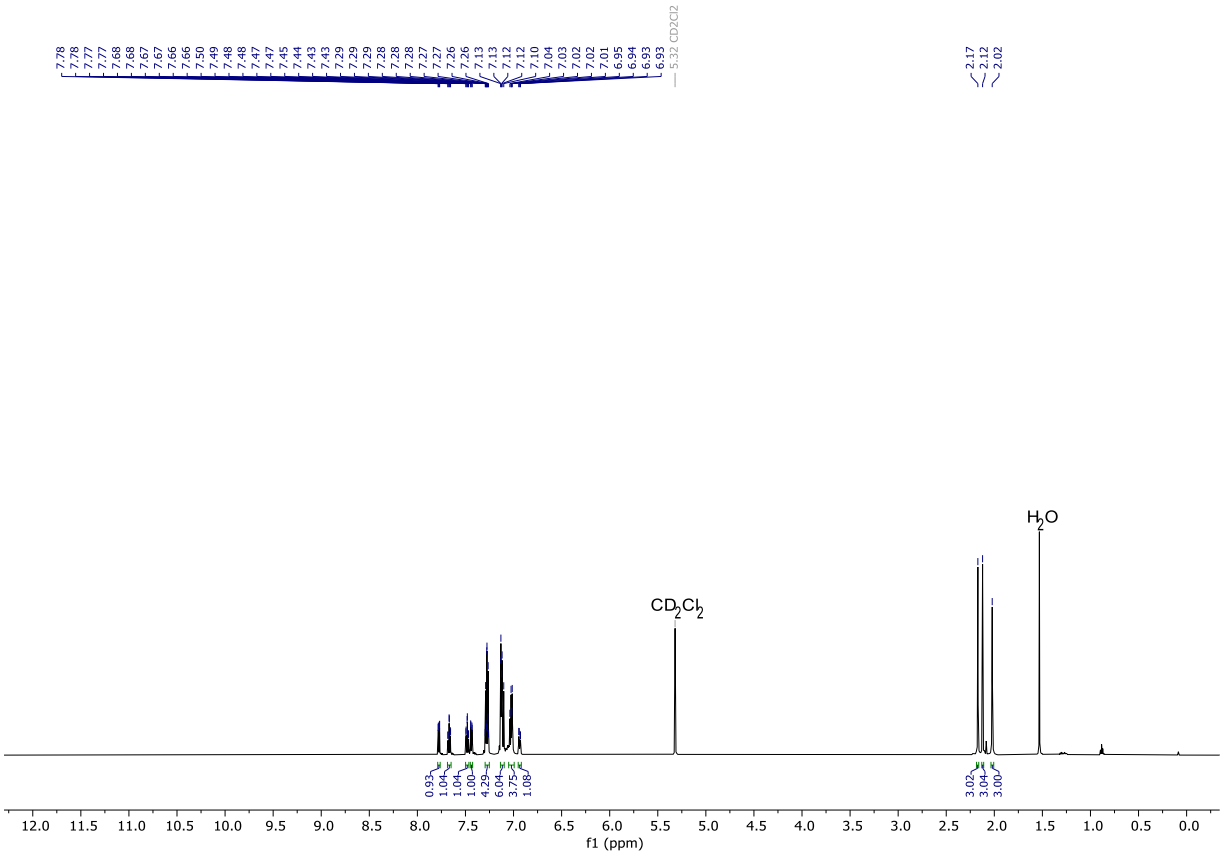
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**22c**)



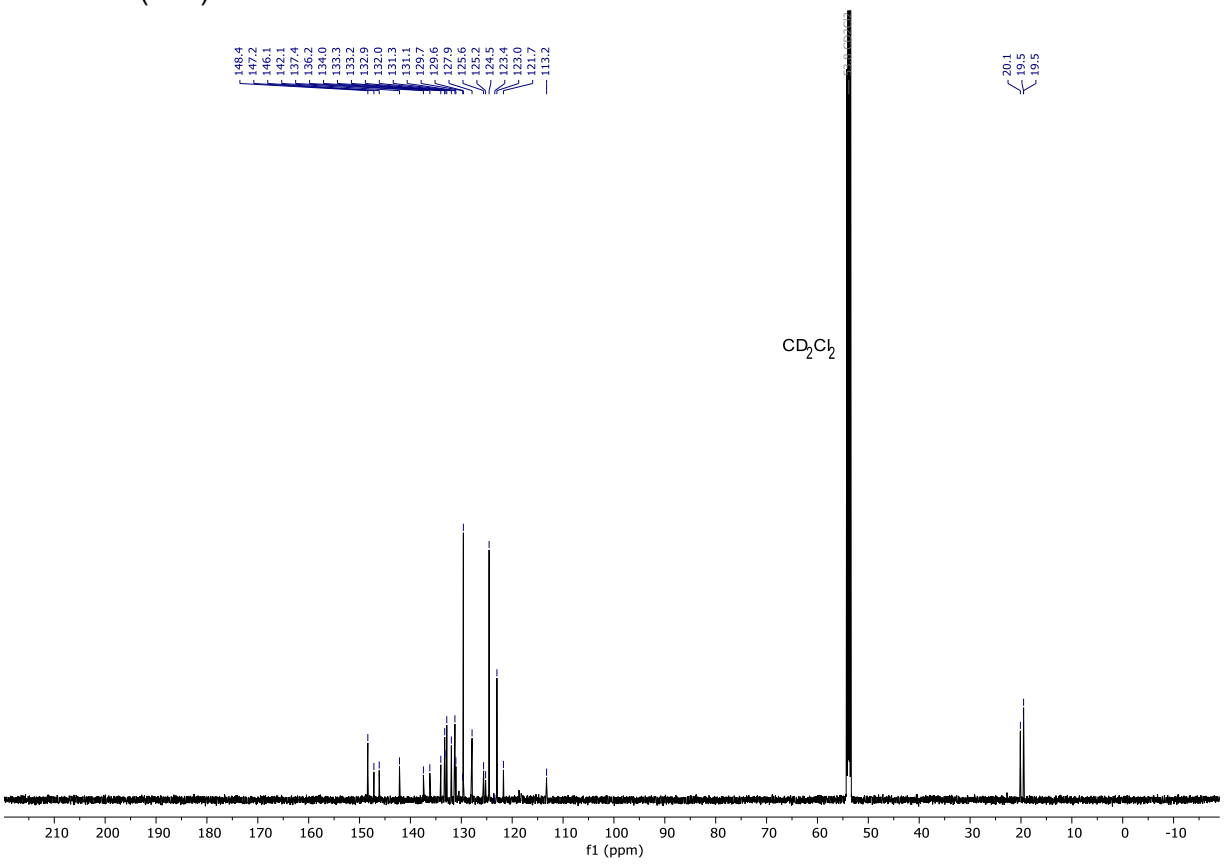
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**22c**)



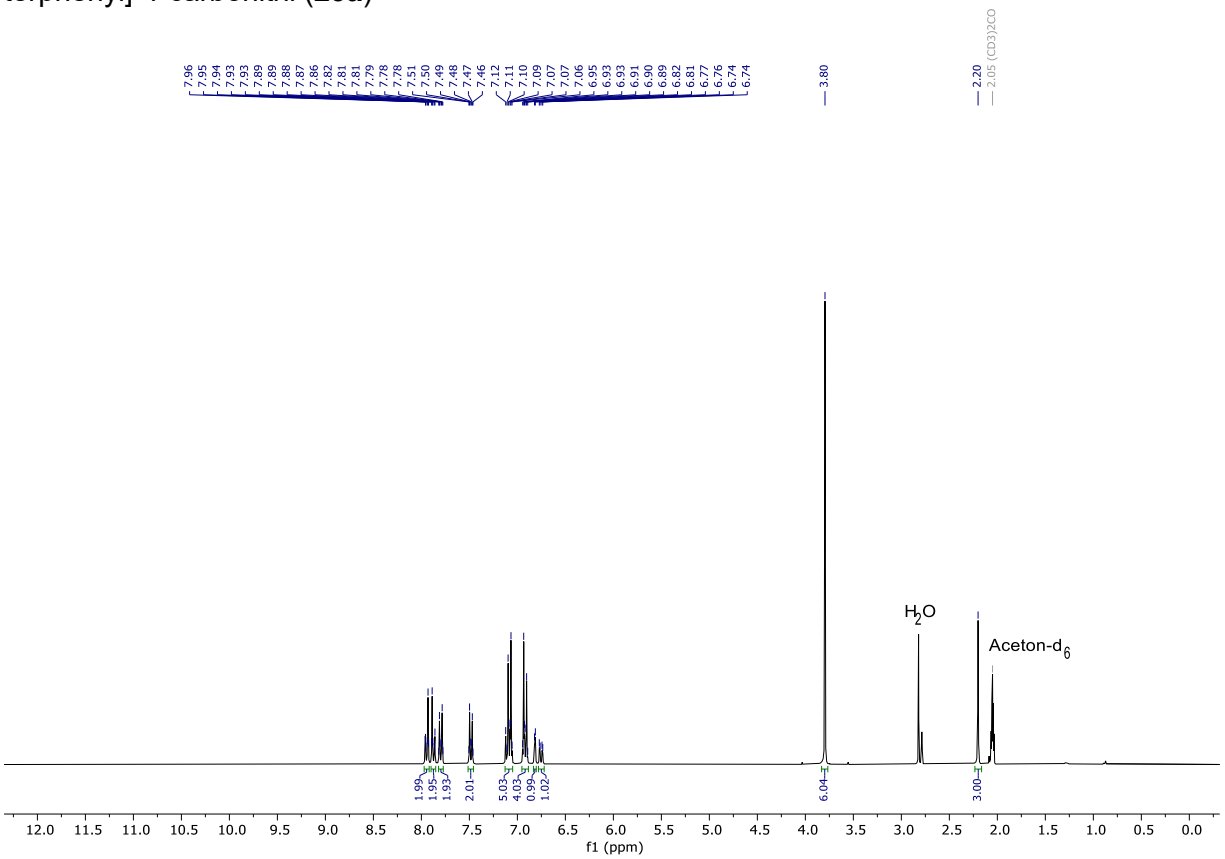
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**22d**)



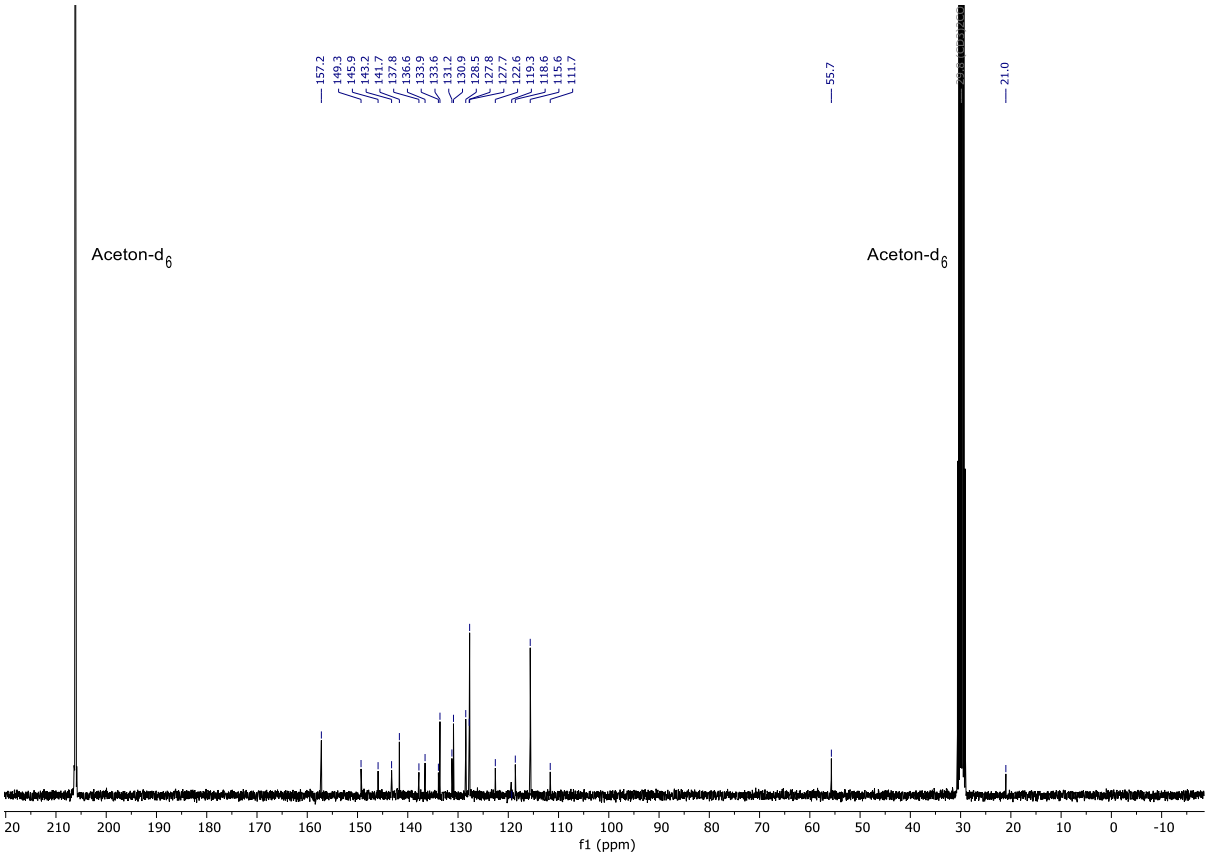
^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**22d**)



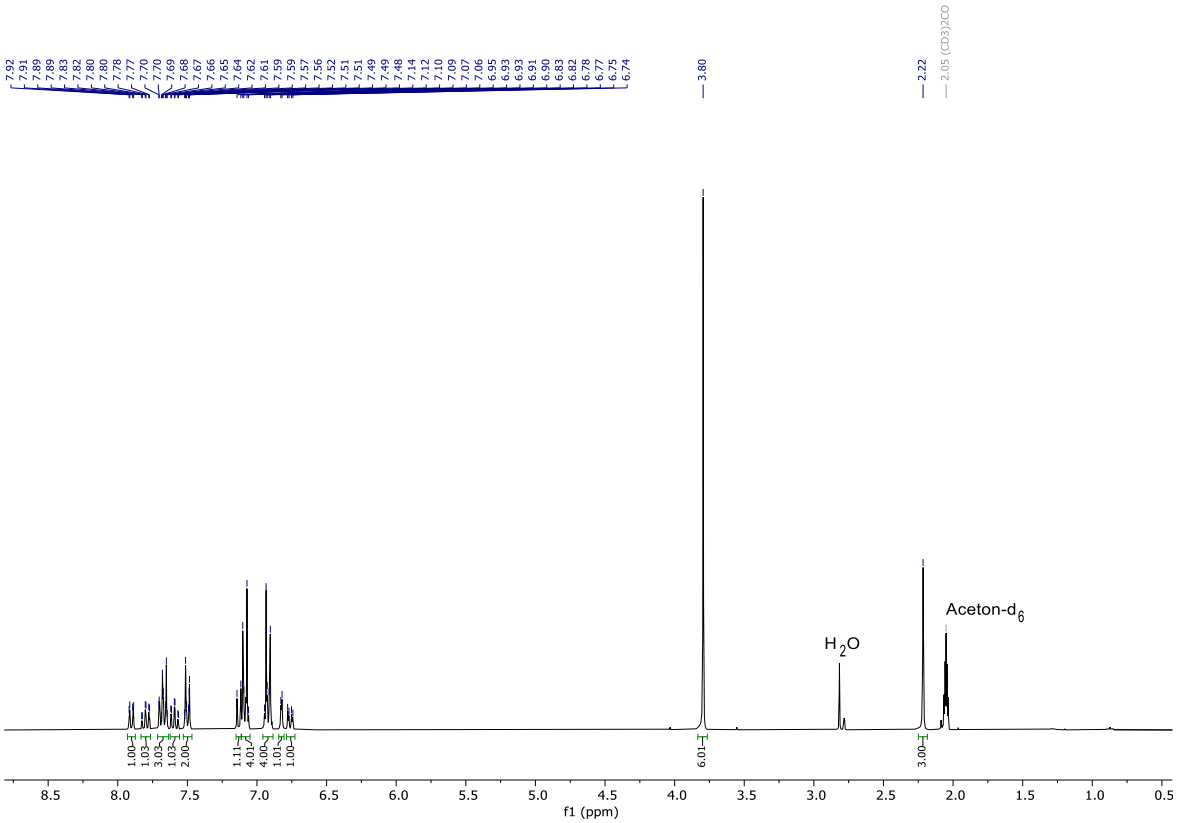
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**23a**)



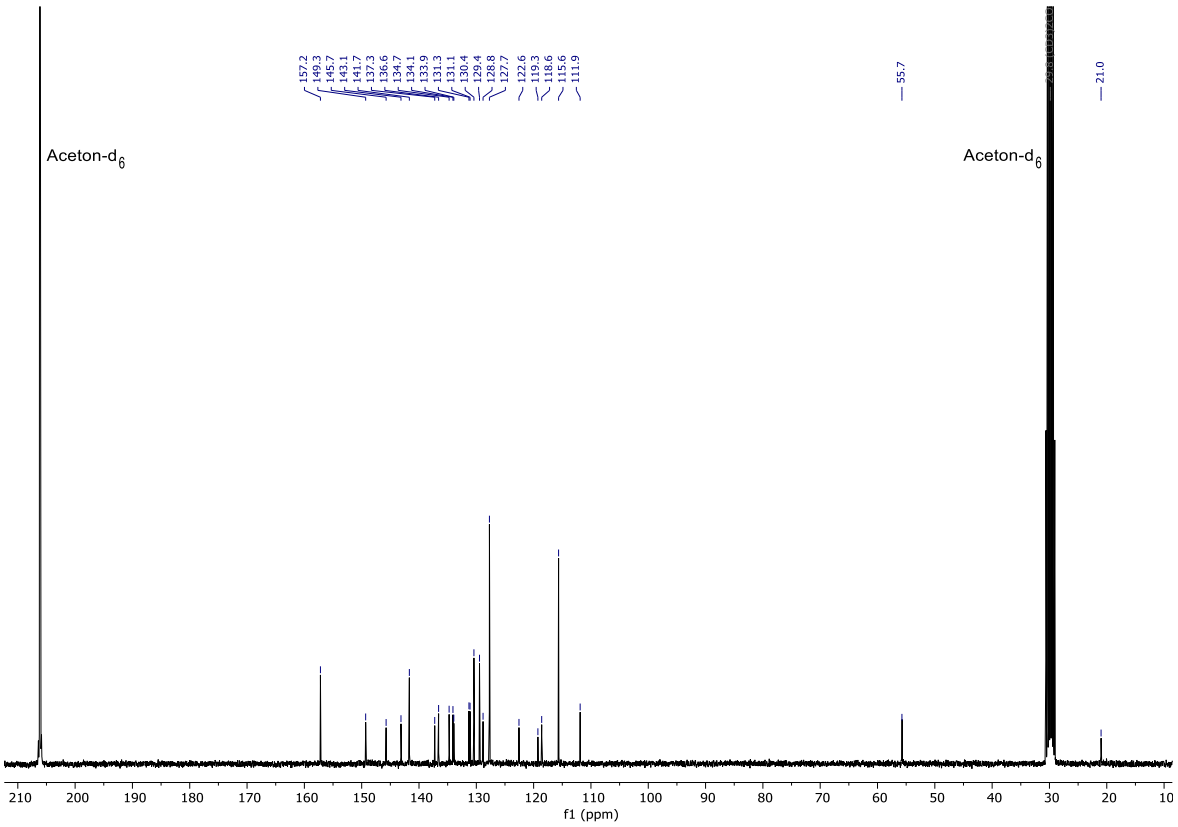
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**23a**)



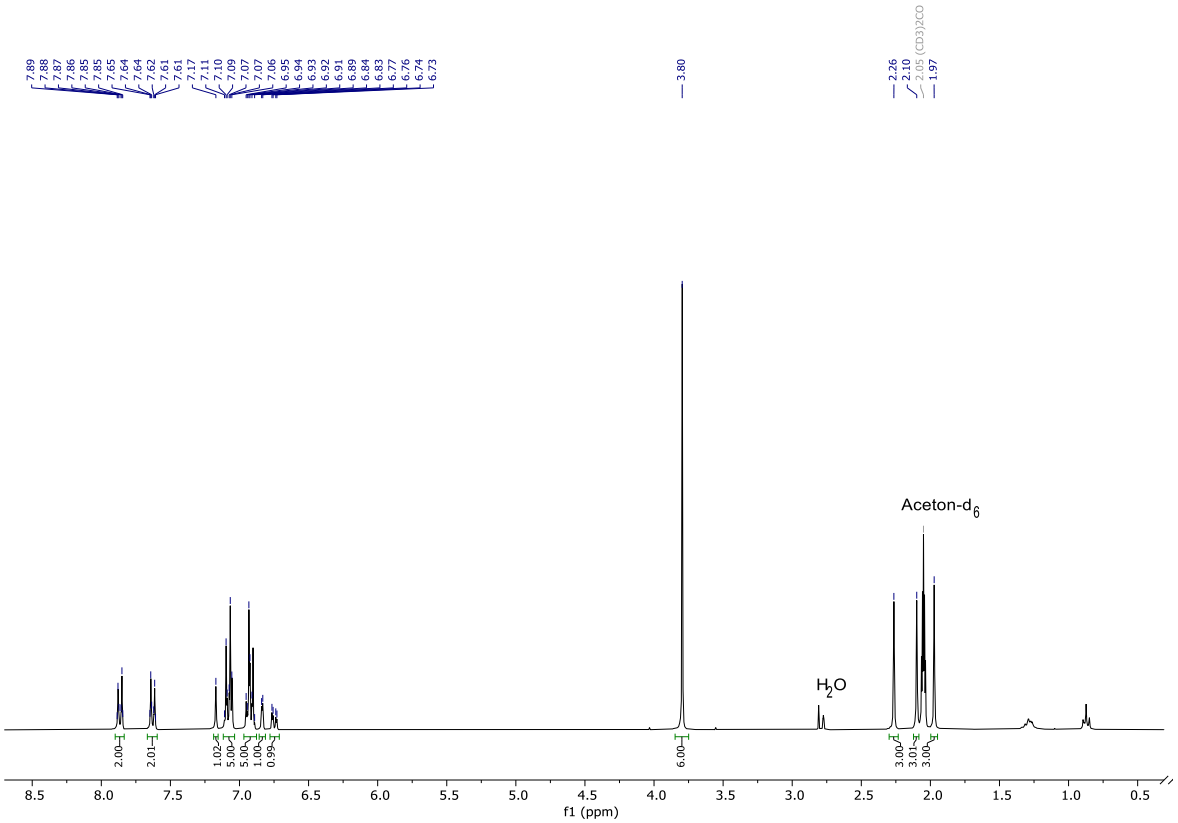
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**23b**)



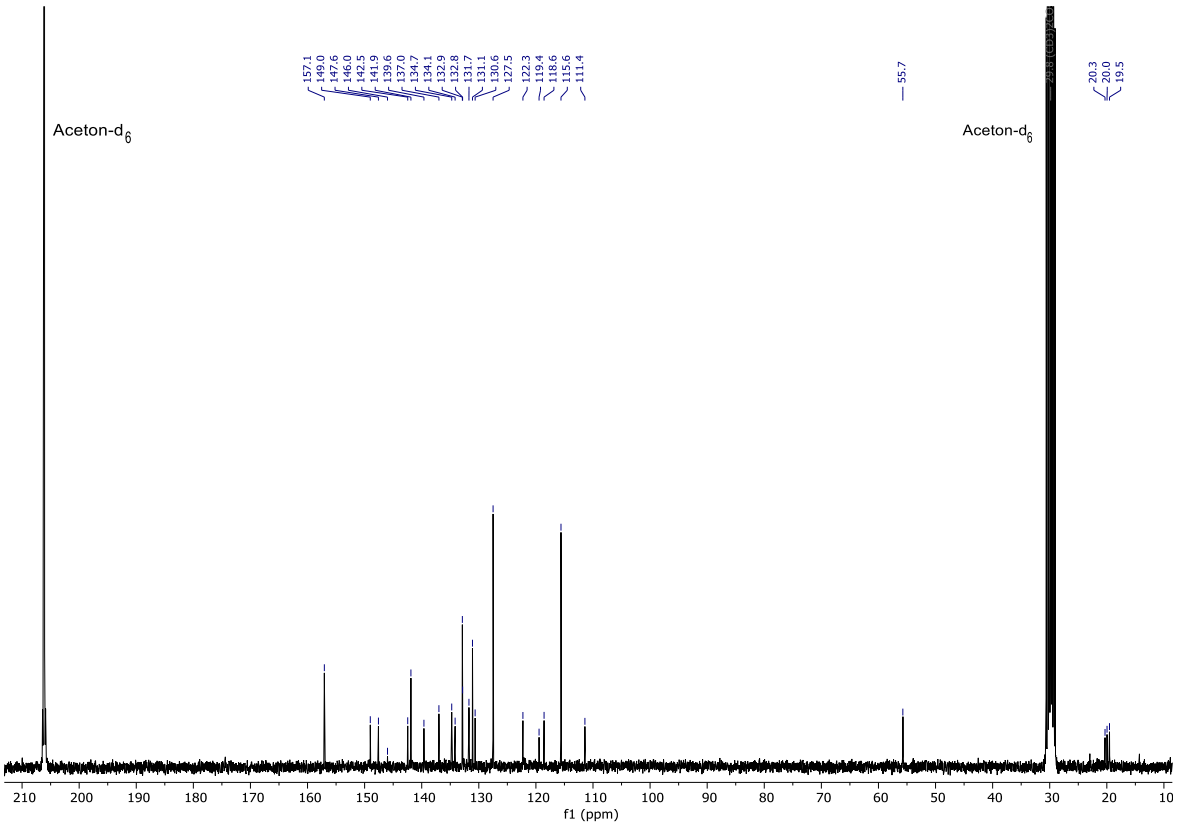
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**23b**)



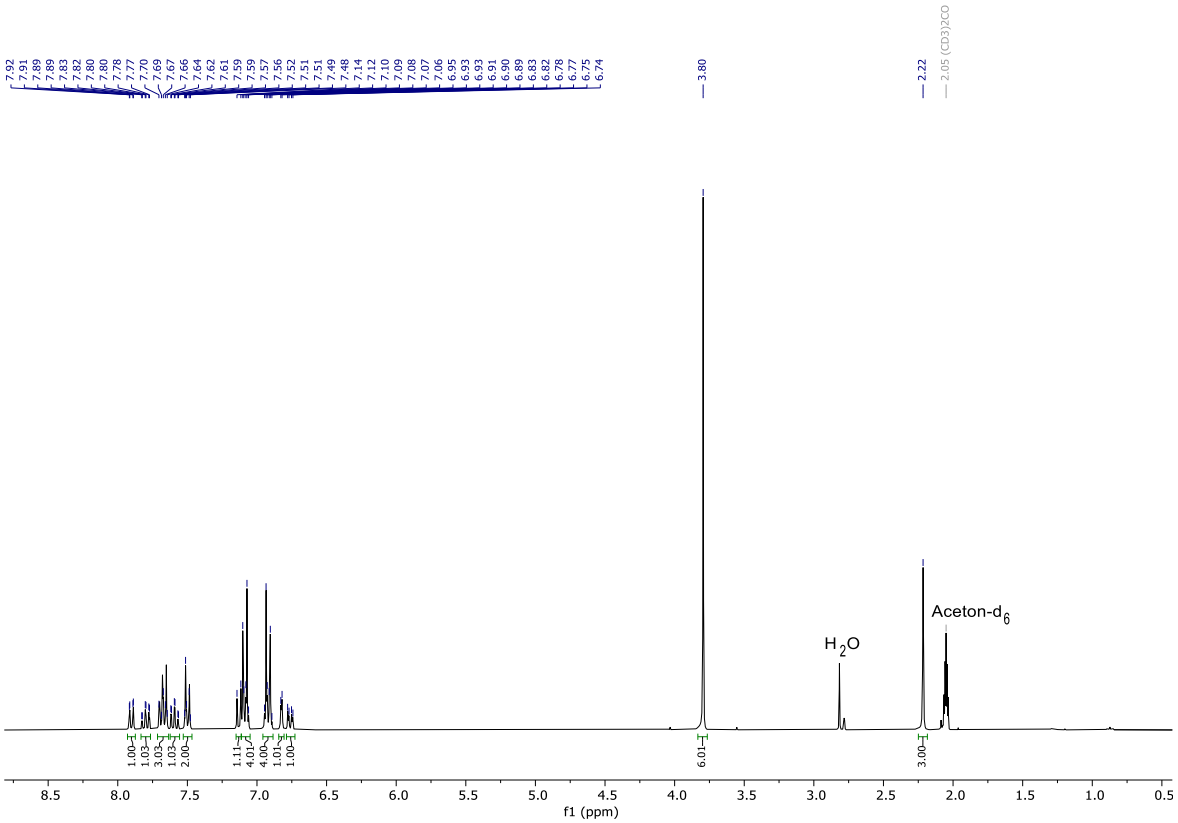
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**23c**)



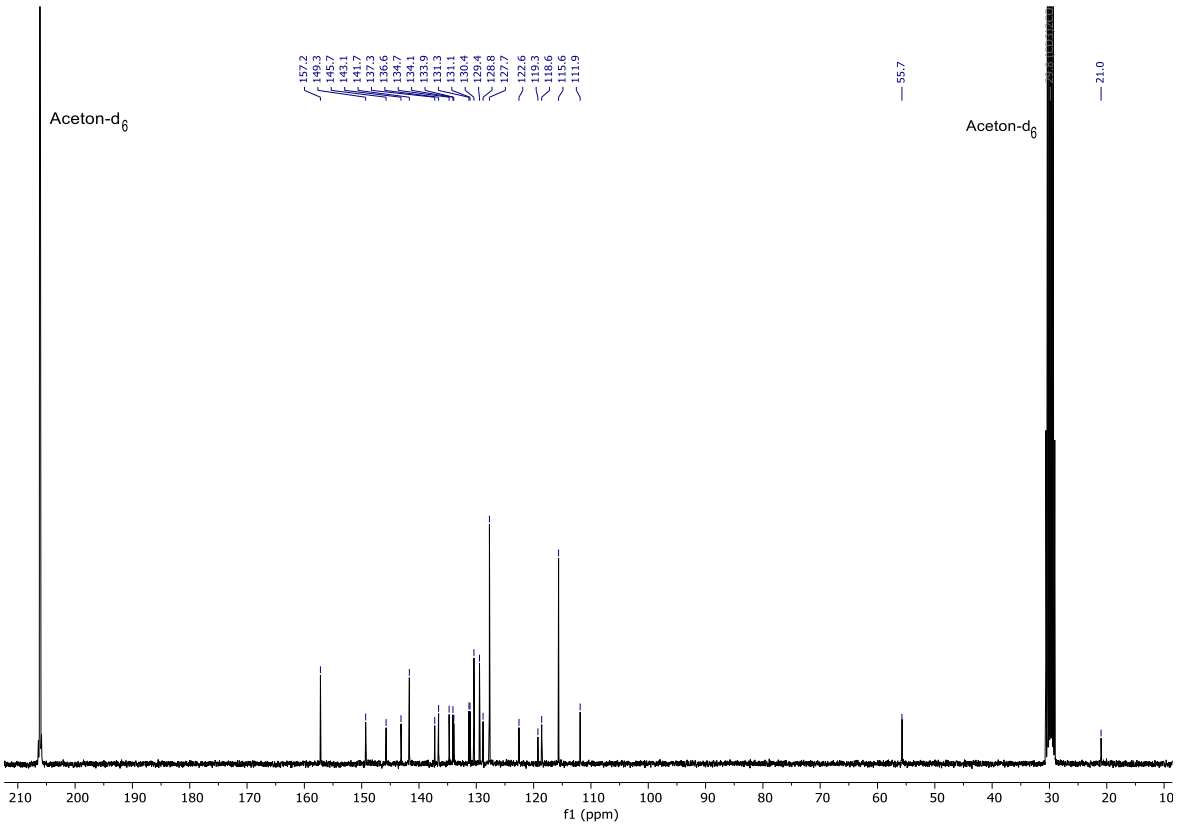
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘,2‘‘,5‘-trimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**23c**)



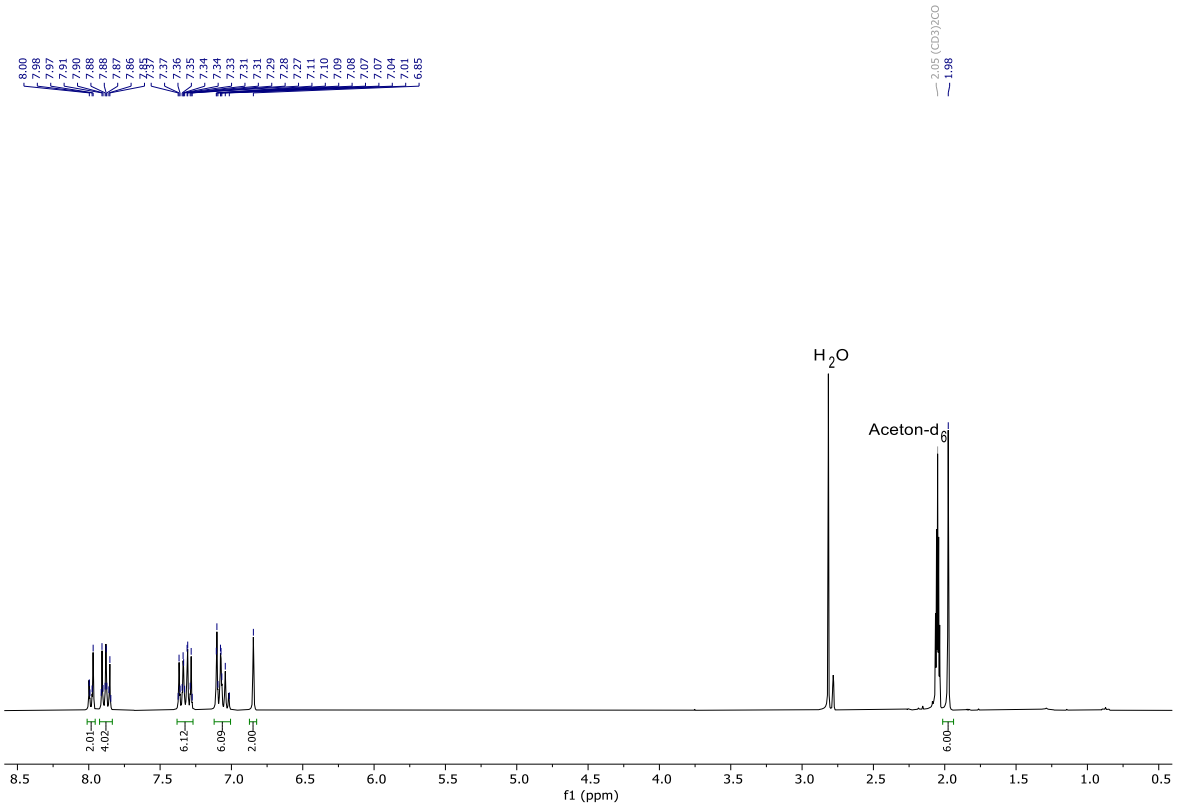
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**23d**)



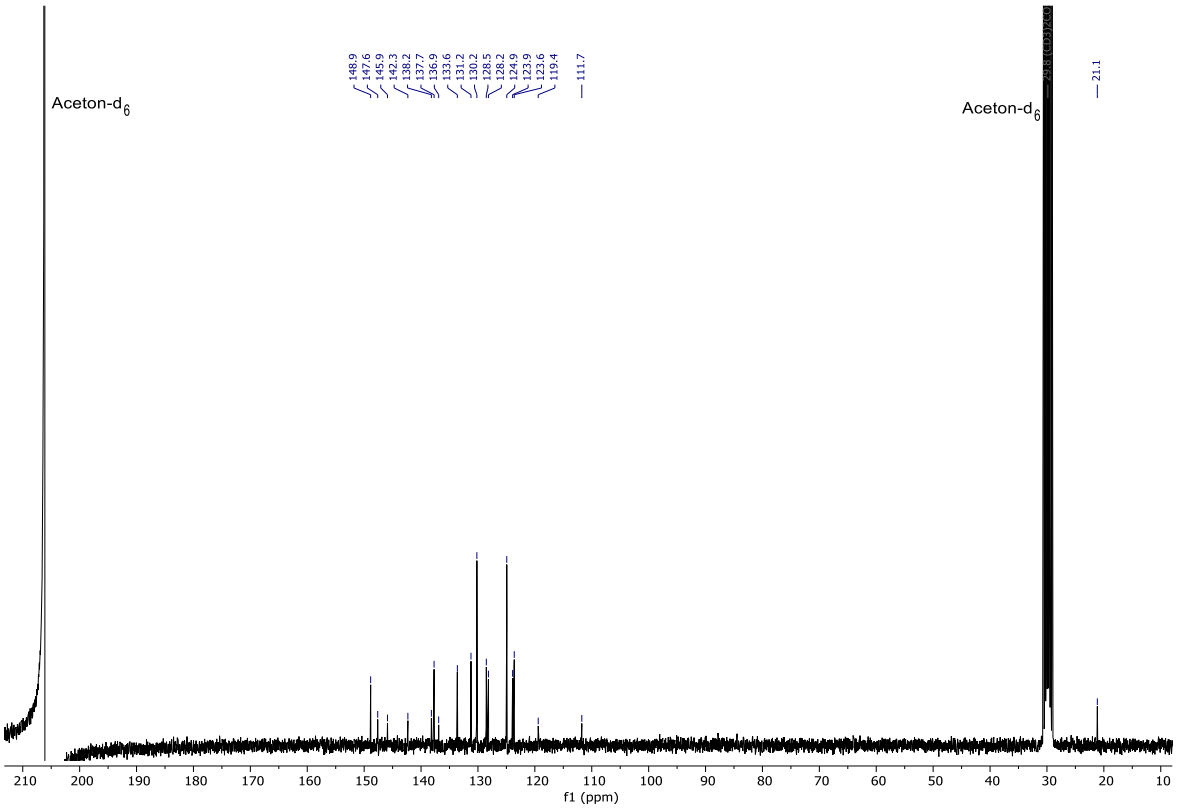
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-2‘‘-methyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**23d**)



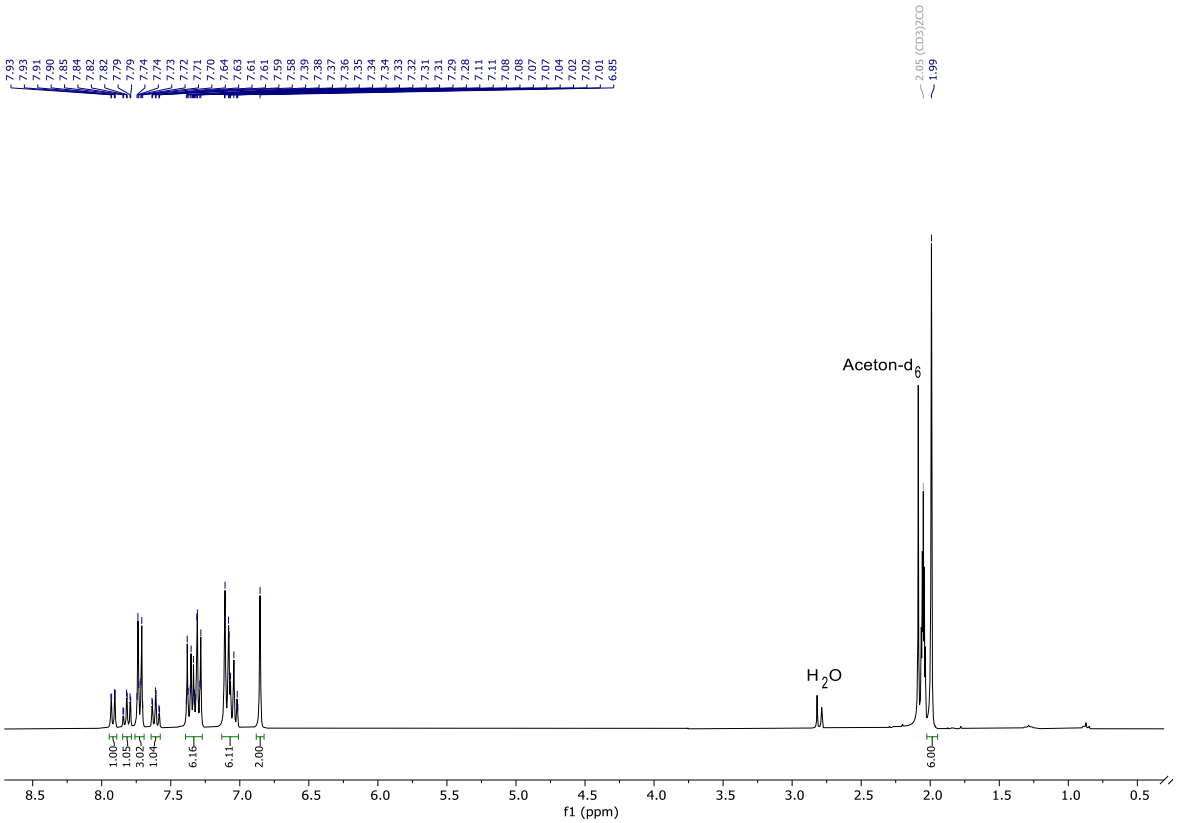
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘,6‘‘-dimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**24a**)



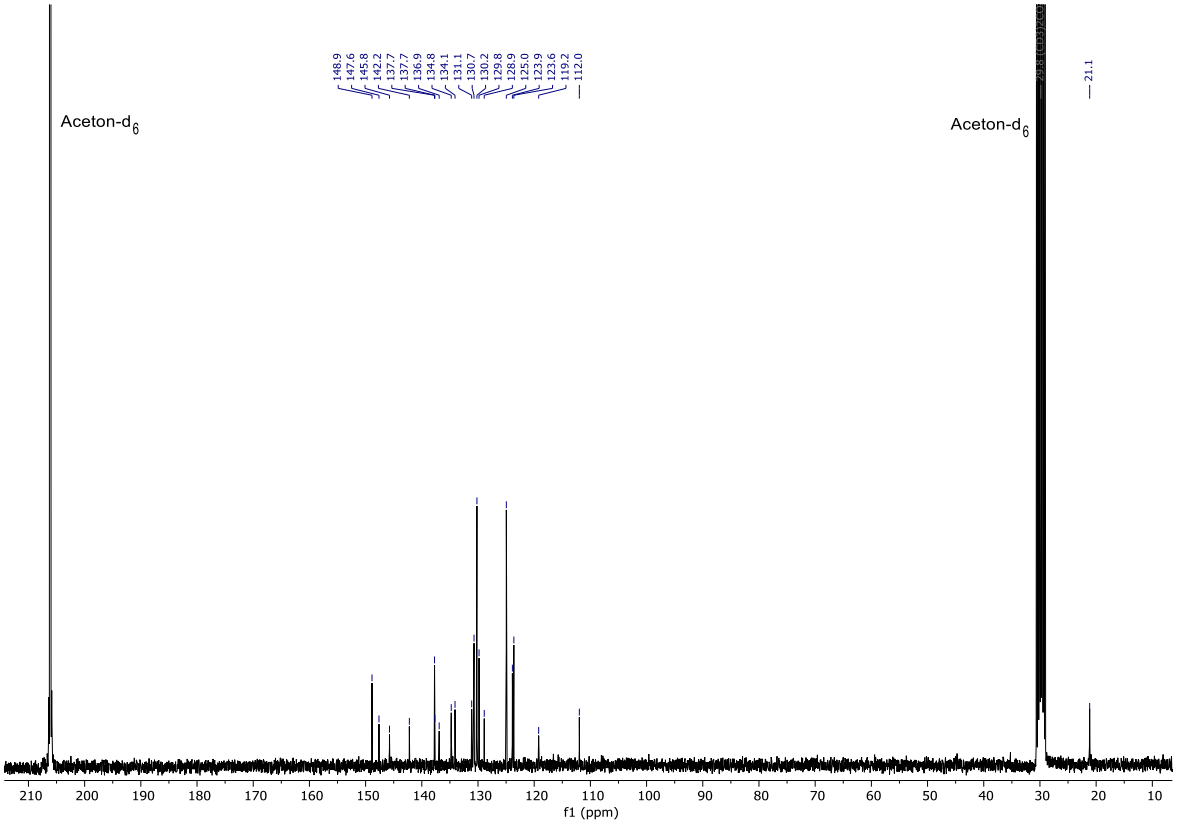
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘,6‘‘-dimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-4-carbonitril (**24a**)



^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘,6‘‘-dimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**24b**)



^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 4‘‘-(Diphenylamino)-2‘‘,6‘‘-dimethyl-[1,1‘:4‘,1‘‘-terphenyl]-2-carbonitril (**24b**)



9 Literaturverzeichnis

[1] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*, *Nature* **2004**, *428*, 911–918. DOI 10.1038/nature02498.

[2] J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M. Leung, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, *Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook*, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5874–5888. DOI 10.1039/C9TC00204A.

[3] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes*, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444. DOI 10.1002/adma.201605444.

[4] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *Electroluminescence in organic crystals*, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042–2043. DOI 10.1063/1.1733929.

[5] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films*, *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171–183. DOI 10.1016/0040-6090(82)90509-0.

[6] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915. DOI 10.1063/1.98799.

[7] C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz, S. Bräse, *Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs)*, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 49–82. DOI 10.1016/j.ccr.2017.09.011.

[8] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *Electroluminescence of doped organic thin films*, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610–3616. DOI 10.1063/1.343409.

[9] B. Geffroy, P. L. Roy, *Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies*, *Polym. Int* **2006**, *55*, 572–582. DOI 10.1002/pi.1974.

[10] S. Negi, P. Mittal, B. Kumar, *Impact of different layers on performance of OLED*, *Microsyst. Technol.* **2018**, *24*, 4981–4989. DOI 10.1007/s00542-018-3918-y.

[11] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *A Brief History of OLEDs-Emitter Development and Industry Milestones*, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2005630. DOI 10.1002/adma.202005630.

[12] Q. Wei, N. Fei, A. Islam, T. Lei, L. Hong, R. Peng, X. Fan, L. Chen, P. Gao, Z. Ge, *Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices*, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800512. DOI 10.1002/adom.201800512.

[13] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, *Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications*, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3259–3302. DOI 10.1039/C3CS60449G.

[14] M. A. Baldo, M. E. Thompson, Forrest, SR, *High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer*, *Nature* **2000**, *403*, 750–753. DOI 10.1038/35001541.

[15] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6. DOI 10.1063/1.124258.

[16] X. Liang, Z.-L. Tu, Y.-X. Zheng, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Towards Realization of High Efficiency through Strategic Small Molecular Design*, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5623–5642. DOI 10.1002/chem.201805952.

[17] T.-T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, F. Dumur, *Recent advances on organic blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs)*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 282–308. DOI 10.3762/bjoc.14.18.

[18] a) J. Perrin, *Radiation and chemistry*, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 546–572; b) F. Perrin, *La fluorescence des solutions*, *Ann. Phys.* **1929**, *10*, 169–275. DOI 10.1051/anphys/192910120169.

[19] S. Boudin, *Phosphorescence des solutions glycériques d'éosine influence des iodures*, *J. Chim. Phys.* **1930**, *27*, 285–290. DOI 10.1051/jcp/1930270285.

[20] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 731–738. DOI 10.1021/ed100182h.

[21] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State*, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3005–3018. DOI 10.1021/ja01856a043.

[22] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin*, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904. DOI 10.1039/TF9615701894.

[23] H. Nakanotani, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *Thermally-activated Delayed Fluorescence for Light-emitting Devices*, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 938–948. DOI 10.1246/cl.200915.

[24] J.-M. Teng, Y.-F. Wang, C.-F. Chen, *Recent progress of narrowband TADF emitters and their applications in OLEDs*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 11340–11353. DOI 10.1039/d0tc02682d.

[25] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules*, *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *5*, 12001. DOI 10.1088/2050-6120/aa537e.

[26] J. Eng, T. J. Penfold, *Understanding and Designing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Beyond the Energy Gap Approximation*, *Chem. Rec.* **2020**, *20*, 831–856. DOI 10.1002/tcr.202000013.

[27] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence*, *Nature* **2012**, *492*, 234–238. DOI 10.1038/nature11687.

[28] J. R. Kirchhoff, R. E. Gamache, M. W. Blaskie, A. A. Del Paggio, R. K. Lengel, D. R. McMillin, *Temperature dependence of luminescence from Cu(NN)2+ systems in fluid solution. Evidence for the participation of two excited states*, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380–2384. DOI 10.1021/ic00159a008.

[29] a) Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706–14709. DOI 10.1021/ja306538w; b) F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters*, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3707–3714. DOI 10.1002/adma.201300753.

[30] a) P. L. Santos, J. S. Ward, P. Data, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, F. B. Dias, A. P. Monkman, *Engineering the singlet–triplet energy splitting in a TADF molecule*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3815–3824. DOI 10.1039/C5TC03849A; b) J. S. Ward, R. S. Nobuyasu, A. S. Batsanov, P. Data, A. P. Monkman, F. B. Dias, M. R. Bryce, *The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules*, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2612–2615. DOI 10.1039/C5CC09645F.

[31] C. S. Oh, D. d. S. Pereira, S. H. Han, H.-J. Park, H. F. Higginbotham, A. P. Monkman, J. Y. Lee, *Dihedral Angle Control of Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters through Donor Substitution Position for Efficient Reverse Intersystem Crossing*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 35420–35429. DOI 10.1021/acsami.8b10595.

[32] L. Xue, B. Cui, S. Xie, S. Yin, *Influence of the Length of the Donor-Acceptor Bridge on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 302–308. DOI 10.1021/acs.jpclett.8b03685.

[33] G. A. Sommer, L. N. Mataranga-Popa, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, H. H. H. Homeier, T. J. J. Müller, H. Yersin, *Design of Conformationally Distorted Donor-Acceptor Dyads Showing Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3692–3697. DOI 10.1021/acs.jpclett.8b01511.

[34] M. Goshaev, O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, *The Ullmann Reaction*, *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 1046–1059. DOI 10.1070/RC1972v041n12ABEH002112.

[35] C. Graebe, F. Ullmann, *Ueber eine neue Carbazolsynthese*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *291*, 16–17. DOI 10.1002/jlac.18962910104.

[36] F. Ullmann, P. Sponagel, *Ueber die Phenylirung von Phenolen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2211–2212. DOI 10.1002/cber.190503802176.

[37] F. Ullmann, *Ueber eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382–2384. DOI 10.1002/cber.190303602174.

[38] a) F. Ullmann, *Ueber o-Halogennitrobenzole und o-Aminophenyläther*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 1878–1881. DOI 10.1002/cber.189602902145; b) F. Ullmann, *Ueber symmetrische biphenylderivate*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *332*, 38–81.

[39] F. Khan, M. Dlugosch, X. Liu, M. G. Banwell, *The Palladium-Catalyzed Ullmann Cross-Coupling Reaction: A Modern Variant on a Time-Honored Process*, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1784–1795. DOI 10.1021/acs.accounts.8b00169.

[40] a) F. Monnier, M. Taillefer, *Katalytische C-C-, C-N- und C-O-Ullmann-Kupplungen*, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7088–7105. DOI 10.1002/ange.200804497. b) F. Monnier, M. Taillefer, *Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-type coupling reactions, Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954–6971. DOI 10.1002/anie.200804497.

[41] a) J.-P. Hanoun, J.-P. Galy, A. Tenaglia, *A Convenient Synthesis of N-Arylanthranilic Acids Using Ultrasonics in the Ullmann-Goldberg Condensation*, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2443–2448. DOI 10.1080/00397919508015448; b) C. Palomo, M. Oiarbide, R. López, E. Gómez-Bengoa, *Phosphazene P4-But base for the Ullmann biaryl ether synthesis*, *Chem. Commun.* **1998**, 2091–2092. DOI 10.1039/a805783d.

[42] A. Shafir, S. L. Buchwald, *Highly selective room-temperature copper-catalyzed C-N coupling reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8742–8743. DOI 10.1021/ja063063b.

[43] Y. Baqi, C. E. Müller, *Convergent synthesis of the potent P2Y receptor antagonist MG 50-3-1 based on a regioselective Ullmann coupling reaction*, *Molecules* **2012**, *17*, 2599–2615. DOI 10.3390/molecules17032599.

[44] Q. Wu, L. Wang, *Immobilization of Copper(II) in Organic-Inorganic Hybrid Materials: A Highly Efficient and Reusable Catalyst for the Classic Ullmann Reaction*, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2007–2012. DOI 10.1055/s-2008-1067107.

[45] a) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Modern synthetic methods for copper-mediated C(aryl)bondO, C(aryl)bondN, and C(aryl)bondS bond formation*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449. DOI 10.1002/anie.200300594; b) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Moderne Synthesemethoden: Kupfer-vermittelte C(Aryl)-O-, C(Aryl)-N- und C(Aryl)-S-Verknüpfungen*, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607. DOI 10.1002/ange.200300594.

[46] E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *The role of chelating diamine ligands in the goldberg reaction: a kinetic study on the copper-catalyzed amidation of aryl iodides*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4120–4121. DOI 10.1021/ja050120c.

[47] G. Dagousset, C. François, T. León, R. Blanc, E. Sansiaume-Dagousset, P. Knochel, *Preparation of Functionalized Lithium, Magnesium, Aluminum, Zinc, Manganese-, and*

Indium Organometallics from Functionalized Organic Halides, *Synthesis* **2014**, *46*, 3133–3171. DOI 10.1055/s-0034-1378672.

[48] a) G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Über die Austauschbarkeit von aromatisch gebundenem Wasserstoff gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums*, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1938**, *71*, 1903–1912. DOI 10.1002/cber.19380710922; b) H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *Metalation as a Side Reaction in the Preparation of Organolithium Compounds*, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106–109. DOI 10.1021/ja01870a036.

[49] C. Elschenbroich, *Organometallchemie,* 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.

[50] H. Gilman, F. W. Moore, *Some Factors Affecting Halogen-Metal Interconversions*, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1843–1846. DOI 10.1021/ja01864a058.

[51] J. Villieras, *Preparation and properties of gem-halogenated organo-magnesium compounds*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1520-+.

[52] E. C. Ashby, T. N. Pham, *Single electron transfer in metal halogen exchange. The reaction of organolithium compounds with alkyl halides*, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1291–1300. DOI 10.1021/jo00383a023.

[53] H. R. Ward, R. G. Lawler, R. A. Cooper, *Chemically induced dynamic nuclear polarization evidence for one-electron transfers during some halogen-metal exchange reactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 746–748. DOI 10.1021/ja01031a041.

[54] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Zum chemismus der Halogen-Lithium-Austauschreaktion*, *Tetrahedron* **1958**, *3*, 91–93. DOI 10.1016/S0040-4020(01)82616-8.

[55] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *The mechanism of the lithium - halogen Interchange reaction : a review of the literature*, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 1–46. DOI 10.1016/0022-328X(88)83017-1.

[56] A. R. Lepley, R. L. Landau, *Free radical iodide-lithium interchange*, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 748–749. DOI 10.1021/ja01031a042.

[57] H. J. Reich, D. P. Green, N. H. Phillips, *The lithium-metalloid exchange reaction. NMR studies of the phenyllithium-iodobenzene exchange*, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3444–3445. DOI 10.1021/ja00191a060.

[58] W. F. Bailey, M. W. Carson, *Catalytic Cycloisomerization of Unsaturated Organoiodides*, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9960–9967. DOI 10.1021/jo981991q.

[59] H. J. Reich, N. H. Phillips, I. L. Reich, *Lithium-metalloid exchange reactions. Kinetic evidence for an intermediate in the lithium-iodine exchange*, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4101–4103. DOI 10.1021/ja00299a070.

[60] M. Wang, Z. Shi, *Methodologies and Strategies for Selective Borylation of C-Het and C-C Bonds*, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7348–7398. DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00384.

[61] M. A. Oberli, S. L. Buchwald, *A general method for Suzuki-Miyaura coupling reactions using lithium triisopropyl borates*, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4606–4609. DOI 10.1021/ol302063g.

[62] A. Suzuki, *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998*, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168. DOI 10.1016/S0022-328X(98)01055-9.

[63] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organoboranes. 31. A simple preparation of boronic esters from organolithium reagents and selected trialkoxyboranes*, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316–1319. DOI 10.1021/om50004a009.

[64] D. S. Matteson, *Boronic Esters in Stereodirected Synthesis*, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1859–1885. DOI 10.1016/S0040-4020(01)80052-1.

[65] H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Polyfluorinated Aryl(dihydroxy)boranes and Tri(aryl)boroxins*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2827–2833. DOI 10.1002/1521-3749(200213)628:13<2827::AID-ZAAC2827>3.0.CO;2-N.

[66] K. Yeung, R. C. Mykura, V. K. Aggarwal, *Lithiation–borylation methodology in the total synthesis of natural products*, *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 117–126. DOI 10.1038/s44160-021-00012-1.

[67] a) R. Larouche-Gauthier, T. G. Elford, V. K. Aggarwal, *Ate complexes of secondary boronic esters as chiral organometallic-type nucleophiles for asymmetric synthesis*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16794–16797. DOI 10.1021/ja2077813; b) S. G. Aiken, J. M. Bateman, V. K. Aggarwal in *Advances in Organoboron Chemistry towards Organic Synthesis* (Hrsg.: E. Fernández), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2020**.

[68] G. Wittig, *The rôle of ate complexes as reaction-determining intermediates*, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 191–210. DOI 10.1039/QR9662000191.

[69] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483. DOI 10.1021/cr00039a007.

[70] a) A. Suzuki, *Kreuzkupplungen von Organoboranen: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz)*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854–6869. DOI 10.1002/ange.201101379. b) A. Suzuki, *Cross-coupling reactions of organoboranes: an easy way to construct C-C bonds (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737. DOI 10.1002/anie.201101379.

[71] H. Doucet, *Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Alkylboronic Acid Derivatives or Alkyltrifluoroborates with Aryl, Alkenyl or Alkyl Halides and Triflates*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **2008**, *2008*, 2013–2030. DOI 10.1002/ejoc.200700984.

[72] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction*, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151–8156. DOI 10.1021/jo00105a036.

[73] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases*, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513–519. DOI 10.1080/00397918108063618.

[74] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse,* 2. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.

[75] A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley, **2004**.

[76] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of monodisperse oligophenothiazines*, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602–2614. DOI 10.1002/chem.200701341.

[77] A. Franz, T. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*, *Synthesis* **2008**, *2008*, 1121–1125. DOI 10.1055/s-2008-1032118.

[78] C. Muschelknautz, C. Dostert, T. Müller, *Dual Electrophilic Trapping-Negishi Coupling with Dilithiothiophenes in a Three-Component, One-Pot Process*, *Synlett* **2010**, *2010*, 415–418. DOI 10.1055/s-0029-1219203.

[79] a) D. Urselmann, K. Deilhof, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Thiophene-forming one-pot synthesis of three thienyl-bridged oligophenothiazines and their electronic properties*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2055–2064. DOI 10.3762/bjoc.12.194; b) M. Stephan, B. Stute, E. von Lieres, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Phenothiazine-Based Merocyanines – Bayesian Optimization, Electronic properties, and DSSC Characteristics***, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022.* DOI 10.1002/ejoc.202200163.

[80] H. R. V. Berens, T. J. J. Müller, *S,N-Heteropentacenes – Syntheses of Electron-Rich Anellated Pentacycles*, *Org. Mater.* **2021**, *03*, 155–167. DOI 10.1055/s-0041-1726450.

[81] W. Haselbach, J. M. Kaminski, L. N. Kloeters, T. J. J. Müller, O. Weingart, C. M. Marian, P. Gilch, B. E. Nogueira de Faria, *A Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter Investigated by Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy*, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202809. DOI 10.1002/chem.202202809.

[82] F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2020**.

[83] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*. *Grundlagen — Geräte — Anwendungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1996**.

[84] W. Demtröder, *Atoms, molecules and photons*. *An introduction to atomic-, molecular- and quantum-physics ; with 43 tables*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**.

[85] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy,* 3. Aufl., Springer Science+Business Media LLC, Boston, MA, **2006**.

[86] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.

[87] M. A. El-Sayed, *Triplet state. Its radiative and nonradiative properties*, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8–16. DOI 10.1021/ar50001a002.

[88] G. G. Stokes, *XXX. On the change of refrangibility of light*, *Phil. Trans. R. Soc.* **1852**, *142*, 463–562. DOI 10.1098/rstl.1852.0022.

[89] C. A. Parker, W. T. Rees, *Fluorescence spectrometry. A review*, *Analyst* **1962**, *87*, 83–111. DOI 10.1039/an9628700083.

[90] V. M. Angela, D. Harshini, A. Anjali, P. M. Imran, N. S. P. Bhuvanesh, S. Nagarajan, *Enhancing the Resistive Switching Behavior of WORM Memory Devices Using D-π-A Based Ester-Flanked Quinolines*, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202569. DOI 10.1002/chem.202202569.

[91] C. J. Tonzola, M. M. Alam, W. Kaminsky, S. A. Jenekhe, *New n-type organic semiconductors: synthesis, single crystal structures, cyclic voltammetry, photophysics, electron transport, and electroluminescence of a series of diphenylanthrazolines*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13548–13558. DOI 10.1021/ja036314e.

[92] P. Jiang, D.-D. Zhao, X.-L. Yang, X.-L. Zhu, J. Chang, H.-J. Zhu, *Blue-light-emitting multifunctional triphenylamine-centered starburst quinolines: synthesis, electrochemical and photophysical properties*, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4704–4711. DOI 10.1039/C2OB25120E.

[93] Z. Ibrahim Mohamed Allaoui, E. Gall, A. Fihey, R. Plaza-Pedroche, C. Katan, F. Robin-le Guen, J. Rodríguez-López, S. Achelle, *Push–Pull (Iso)quinoline Chromophores: Synthesis, Photophysical Properties, and Use for White-Light Emission*, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8153–8161. DOI 10.1002/chem.202000817.

[94] Y. Shen, P. Xue, J. Liu, J. Ding, J. Sun, R. Lu, *High-contrast mechanofluorochromism and acidochromism of D-π-A type quinoline derivatives*, *Dyes Pigm.* **2019**, *163*, 71–77. DOI 10.1016/j.dyepig.2018.11.044.

[95] B. S. Arslan, B. Arkan, M. Gezgin, Y. Derin, D. Avcı, A. Tutar, M. Nebioğlu, İ. Şişman, *The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors*, *J. Photochem. Photobiol. A J PHOTOCH PHOTOBIO A* **2021**, *404*, 112936. DOI 10.1016/j.jphotochem.2020.112936.

[96] D. Yu, F. Zhao, Z. Zhang, C. Han, H. Xu, J. Li, D. Ma, P. Yan, *Insulated donor-π-acceptor systems based on fluorene-phosphine oxide hybrids for non-doped deep-blue electroluminescent devices*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6157–6159. DOI 10.1039/C2CC31066J.

[97] Z. Q. Gao, Z. H. Li, P. F. Xia, M. S. Wong, K. W. Cheah, C. H. Chen, *Efficient Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes: Arylamine-Substituted Oligofluorenes*, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3194–3199. DOI 10.1002/adfm.200700238.

[98] J. Wiefermann, J. M. Kaminski, E. Pankert, D. Hertel, K. Meerholz, C. M. Marian, T. J. J. Müller, *Highly Luminescent Blue Emitter with Balanced Hybridized Locally and Charge-Transfer Excited-States Emission*, *ChemPhotoChem* **2023**, *7*. DOI 10.1002/cptc.202200265.

[99] D. Toptygin, *Effects of the Solvent Refractive Index and Its Dispersion on the Radiative Decay Rate and Extinction Coefficient of a Fluorescent Solute*, *J. Fluoresc.* **2003**, *13*, 201–219. DOI 10.1023/A:1025033731377.

[100] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *Development of density functionals for thermochemical kinetics*, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405–3416. DOI 10.1063/1.1774975.

[101] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654. DOI 10.1063/1.438955.

[102] R. Beig, B.-G. Englert, U. Frisch, P. Hänggi, K. Hepp, W. Hillebrandt, D. Imboden, R. L. Jaffe, R. Lipowsky, H. v. Löhneysen et al. (Hrsg.) *Lecture Notes in Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2003**.

[103] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007–4016. DOI 10.1021/ja039556n.

[104] F. Furche, R. Ahlrichs, *Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties*, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433–7447. DOI 10.1063/1.1508368.

[105] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation*, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291–299. DOI 10.1016/S0009-2614(99)01149-5.

[106] E. Runge, E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000. DOI 10.1103/PhysRevLett.52.997.

[107] R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, J. Tomasi, *Electronic excitation energies of molecules in solution: state specific and linear response methods for nonequilibrium continuum solvation models*, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104513. DOI 10.1063/1.1867373.

[108] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics*, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041. DOI 10.1063/1.474659.

[109] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model*, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 94107. DOI 10.1063/1.2173258.

[110] D. Gudeika, O. Bezvikonnyi, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, *Differently substituted benzonitriles for non-doped OLEDs*, *Dyes Pigm.* **2020**, *172*, 107789. DOI 10.1016/j.dyepig.2019.107789.

[111] B. C. Garain, S. Das, S. K. Pati, *Delineating Conformation Control in the Photophysical Behaviour of a Molecular Donor-Acceptor-Donor Triad*, *ChemPhysChem.* **2021**, *22*, 2297–2304. DOI 10.1002/cphc.202100518.

[112] C. Duan, J. Li, C. Han, D. Ding, H. Yang, Y. Wei, H. Xu, *Multi-dipolar Chromophores Featuring Phosphine Oxide as Joint Acceptor: A New Strategy toward High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Dyes*, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5667–5679. DOI 10.1021/acs.chemmater.6b01691.

[113] a) U. Ali, G. Han, Y. Yi, *Switching the Luminescence between TADF and RTP for Organic D-A-D Emitters: The Role of D-A Connection Modes*, *Adv. Theory Simul.* **2023**, *6*, 2200725. DOI 10.1002/adts.202200725; b) Y. Li, X.-L. Li, D. Chen, X. Cai, G. Xie, Z. He, Y.-C. Wu, A. Lien, Y. Cao, S.-J. Su, *Design Strategy of Blue and Yellow Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Their All-Fluorescence White OLEDs with External Quantum Efficiency beyond 20%*, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 6904–6912. DOI 10.1002/adfm.201602507.

[114] S. Sohn, B. Hyun Koh, J. Y. Baek, H. Chan Byun, J. H. Lee, D.-S. Shin, H. Ahn, H.-K. Lee, J. Hwang, S. Jung et al., *Synthesis and characterization of diphenylamine derivative containing malononitrile for thermally activated delayed fluorescent emitter*, *Dyes Pigm.* **2017**, *140*, 14–21. DOI 10.1016/j.dyepig.2017.01.010.

[115] J. Kumsampao, C. Chaiwai, P. Chasing, T. Chawanpunyawat, S. Namuangruk, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, *A Simple and Strong Electron-Deficient 5,6-Dicyano2,1,3benzothiadiazole-Cored Donor-Acceptor-Donor Compound for Efficient Near Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence*, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 3029–3036. DOI 10.1002/asia.202000727.

[116] B. Zhang, H. Wu, Z. Wang, A. Qin, B. Z. Tang, *Planarized intramolecular charge transfer on triphenylamine-modified pyrazine and its application in organic light-emitting diodes*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 4754–4762. DOI 10.1039/D0TC00626B.

[117] S. Reineke, M. A. Baldo, *Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors*, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3797. DOI 10.1038/srep03797.

[118] X. Yang, X. Xu, G. Zhou, *Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 913–944. DOI 10.1039/C4TC02474E.

[119] C. Adamo, V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*, *J Chem Phys* **1999**, *110*, 6158–6170. DOI 10.1063/1.478522.

[120] a) E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Design of fluorescent sensors based on azaheterocyclic push-pull systems towards nitroaromatic explosives and related compounds: A review*, *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108414. DOI 10.1016/j.dyepig.2020.108414; b) S. Dhiman, N. Singla, M. Ahmad, P. Singh, S. Kumar, *Protonation- and electrostatic-interaction-based fluorescence probes for the selective detection of picric acid (2,4,6-trinitrophenol) – an explosive material*, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 6466–6498. DOI 10.1039/D1MA00478F.

[121] a) Y. Ooyama, K. Uenaka, J. Ohshita, *Development of D-π-A Fluorescent Dyes with a 3-Pyridyl Group as Electron-Withdrawing Anchoring Group for Dye-Sensitized Solar Cells*, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 3713–3720. DOI 10.1002/ejoc.201500341; b) E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Azines as unconventional anchoring groups for dye-sensitized solar cells: The first decade of research advances and a future outlook*, *Dyes Pigm.* **2021**, *194*, 109650. DOI 10.1016/j.dyepig.2021.109650.

[122] a) X. Ding, H. Wang, C. Chen, H. Li, Y. Tian, Q. Li, C. Wu, L. Ding, X. Yang, M. Cheng, *Passivation functionalized phenothiazine-based hole transport material for highly efficient perovskite solar cell with efficiency exceeding 22%*, *Chem. Eng. J.* **2021**, *410*, 128328. DOI 10.1016/j.cej.2020.128328; b) W. Li, C. Shen, Z. Wu, Y. Wang, D. Ma, Y. Wu, *Pyridine functionalized phenothiazine derivatives as low-cost and stable hole-transporting material for perovskite solar cells*, *Mater. Today Energy* **2022**, *23*, 100903. DOI 10.1016/j.mtener.2021.100903.

[123] Zhou Guijiang, Yang Xiaolong, Sun Yuanhui., CN112898962A, **2021**.

[124] D. Cvejn, S. Achelle, O. Pytela, J.-P. Malval, A. Spangenberg, N. Cabon, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Tripodal molecules with triphenylamine core, diazine peripheral groups and extended π-conjugated linkers*, *Dyes Pigm.* **2016**, *124*, 101–109. DOI 10.1016/j.dyepig.2015.09.012.

[125] M. Klikar, D. Georgiou, I. Polyzos, M. Fakis, Z. Růžičková, O. Pytela, F. Bureš, *Triphenylamine-based fluorophores bearing peripheral diazine regioisomers. Synthesis, characterization, photophysics and two-photon absorption*, *Dyes Pigm.* **2022**, *201*, 110230. DOI 10.1016/j.dyepig.2022.110230.

[126] J. Tydlitát, S. Achelle, J. Rodríguez-López, O. Pytela, T. Mikýsek, N. Cabon, F. Robin-le Guen, D. Miklík, Z. Růžičková, F. Bureš, *Photophysical properties of acid-responsive triphenylamine derivatives bearing pyridine fragments: Towards white light emission*, *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 467–478. DOI 10.1016/j.dyepig.2017.07.043.

[127] Y.-K. Chen, J. Jayakumar, C.-M. Hsieh, T.-L. Wu, C.-C. Liao, J. Pandidurai, C.-L. Ko, W.-Y. Hung, C.-H. Cheng, *Triarylamine-Pyridine-Carbonitriles for Organic Light-Emitting*

Devices with EQE Nearly 40, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2008032. DOI 10.1002/adma.202008032.

[128] Y. Liu, X. Tao, F. Wang, J. Shi, J. Sun, W. Yu, Y. Ren, D. Zou, M. Jiang, *Intermolecular Hydrogen Bonds Induce Highly Emissive Excimers: Enhancement of Solid-State Luminescence*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6544–6549. DOI 10.1021/jp070288f.

[129] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, D. G. Lidzey, *Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions*, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 765–781. DOI 10.1002/adfm.200305149.

[130] A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, *Fluorenone-Containing Polyfluorenes and Oligofluorenes: Photophysics, Origin of the Green Emission and Efficient Green Electroluminescence*, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8689–8701. DOI 10.1021/jp037131h.

[131] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195. DOI 10.1021/cr00002a004.

[132] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Twisted intramolecular charge transfer (TICT) excited states: energy and molecular structure*, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 245–252. DOI 10.1351/pac198855020245.

[133] a) S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G. Konishi, *Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731–2743. DOI 10.1039/C5TC03933A; b) C. Wang, W. Chi, Q. Qiao, D. Tan, Z. Xu, X. Liu, *Twisted intramolecular charge transfer (TICT) and twists beyond TICT: from mechanisms to rational designs of bright and sensitive fluorophores*, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12656–12678. DOI 10.1039/D1CS00239B.

[134] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *The solvatochromic comparison method. 6. The .pi.* scale of solvent polarities*, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027–6038. DOI 10.1021/ja00460a031.

[135] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.

[136] L. E. V. Salgado, C. Vargas-Hernández, *Spectrophotometric Determination of the pKa, Isosbestic Point and Equation of Absorbance vs. pH for a Universal pH Indicator*, *Am. J. Analyt. Chem.* **2014**, *05*, 1290–1301. DOI 10.4236/ajac.2014.517135.

[137] R. Linnell, *Notes- Dissociation Constants of 2-Substituted Pyridines*, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 290. DOI 10.1021/jo01072a623.

[138] F. Kournoutas, K. Seintis, N. Karakostas, J. Tydlitát, S. Achelle, G. Pistolis, F. Bureš, M. Fakis, *Photophysical and Protonation Time Resolved Studies of Donor-Acceptor*

Branched Systems With Pyridine Acceptors, *J. Phys. Chem.* **2019**, *123*, 417–428. DOI 10.1021/acs.jpca.8b08628.

[139] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian* **2009**.

[140] D. D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, Franklin Book Company, **1972**.

[141] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57. DOI 10.1016/j.cplett.2004.06.011.

[142] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone,G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich,J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin,V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian Inc.* **2016**.

[143] a) D. Barman, K. Narang, R. Gogoi, D. Barman, P. K. Iyer, *Exceptional class of thermally activated delayed fluorescent emitters that display pure blue, near-IR, circularly polarized luminescence and multifunctional behaviour for highly efficient and stable OLEDs*, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 8536–8583. DOI 10.1039/D1TC05906H; b) P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, C.-C. Ren-Wu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *A Method for Reducing the Singlet-Triplet Energy Gaps of TADF Materials for Improving the Blue*

OLED Efficiency, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27026–27034. DOI 10.1021/acsami.6b10678; c) P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, P.-Y. Huang, M.-J. Huang, C.-Z. Ren-Wu, C.-Y. Yang, M.-J. Chiu, L.-K. Chu, H.-W. Lin et al., *A New Molecular Design Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence for Highly Efficient Organic Light Emitting Diodes*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 628–634. DOI 10.1021/jacs.5b10950; d) X. Zhou, Y. Xiang, F. Ni, Y. Zou, Z. Chen, X. Yin, G. Xie, S. Gong, C. Yang, *Benzoylpyridine-based TADF emitters with AIE feature for efficient non-doped OLEDs by both evaporation and solution process*, *Dyes Pigm.* **2020**, *176*, 108179. DOI 10.1016/j.dyepig.2019.108179.

[144] G. P. Nanda, B. Sk, N. Yadav, S. Rajamanickam, U. Deori, R. Mahashaya, E. Zysman-Colman, P. Rajamalli, *Ultrathin non-doped thermally activated delayed fluorescence emitting layer for highly efficient OLEDs*, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13728–13731. DOI 10.1039/D1CC04972K.

[145] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P. Gandeepan, C.-Z. Ren-Wu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *A thermally activated delayed blue fluorescent emitter with reversible externally tunable emission*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 900–904. DOI 10.1039/C5TC03943F.

[146] C.-H. Shih, P. Rajamalli, C.-A. Wu, M.-J. Chiu, L.-K. Chu, C.-H. Cheng, *A high triplet energy, high thermal stability oxadiazole derivative as the electron transporter for highly efficient red, green and blue phosphorescent OLEDs*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1491–1496. DOI 10.1039/C4TC02348J.

[147] P. Rajamalli, V. Thangaraji, N. Senthilkumar, C.-C. Ren-Wu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *Thermally activated delayed fluorescence emitters with a m,m-di-tert-butyl-carbazolyl benzoylpyridine core achieving extremely high blue electroluminescence efficiencies*, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2919–2926. DOI 10.1039/C7TC00457E.

[148] P. Rajamalli, N. Senthilkumar, P.-Y. Huang, C.-C. Ren-Wu, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, *New Molecular Design Concurrently Providing Superior Pure Blue, Thermally Activated Delayed Fluorescence and Optical Out-Coupling Efficiencies*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10948–10951. DOI 10.1021/jacs.7b03848.

[149] C. Graebe, H. Caro, *Ueber Acridin*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1871**, *158*, 265–281. DOI 10.1002/jlac.18711580302.

[150] C. Zhou, T. Zhang, S. Zhang, H. Liu, Y. Gao, Q. Su, Q. Wu, W. Li, J. Chen, B. Yang, *Isomerization effect of triphenylamine-acridine derivatives on excited-state modification, photophysical property and electroluminescence performance*, *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 558–566. DOI 10.1016/j.dyepig.2017.07.056.

[151] a) R. Braveenth, I.-J. Bae, Y. Wang, S. Kim, M. Kim, K. Chai, *Acridine-Triphenylamine Based Hole-Transporting and Hole-Injecting Material for Highly Efficient Phosphorescent-Based Organic Light Emitting Diodes*, *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1168. DOI

10.3390/app8071168; b) R. Braveenth, K. Kim, I.-J. Bae, K. Raagulan, B. M. Kim, M. Kim, K. Y. Chai, *Acridine Based Small Molecular Hole Transport Type Materials for Phosphorescent OLED Application*, *Molecules* **2021**, *26.* DOI 10.3390/molecules26247680; c) L. Liu, Y. Miao, M. Zhai, H. Wang, X. Ding, L. Guo, C. Chen, M. Cheng, *Molecular Engineering of Peripheral Substitutions to Construct Efficient Acridine Core-Based Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 44450–44459. DOI 10.1021/acsami.2c13072.

[152] Islam M. Abdellah, Mohamed R. Eletmany, Ahmed El-Shafei, *Exploring the Impact of Electron Acceptor Tuning in D-π-A´-π-A photosensitizers on the Photovoltaic Performance of Acridine-Based DSSCs: A DFT/TDDFT Perspective*, *Mater. Today Commun.* **2023**, 106170. DOI 10.1016/j.mtcomm.2023.106170.

[153] V. V. Patil, K. H. Lee, J. Y. Lee, *Donor and Acceptor Fused 16,16-Dimethyl-11,16-dihydrodibenzo[2,3:5,6]pyrrolizino[1,7-ab]acridine as a Blue-Emitting Chromophore for High External Quantum Efficiency and Long Lifetime*, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000480. DOI 10.1002/adom.202000480.

[154] W. Li, Y. Pan, L. Yao, H. Liu, S. Zhang, C. Wang, F. Shen, P. Lu, B. Yang, Y. Ma, *A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization*, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 892–901. DOI 10.1002/adom.201400154.

[155] X. Li, Y. Lv, S. Chang, H. Liu, W. Mo, H. Ma, C. Zhou, S. Zhang, B. Yang, *Visualization of Ultrasensitive and Recyclable Dual-Channel Fluorescence Sensors for Chemical Warfare Agents Based on the State Dehybridization of Hybrid Locally Excited and Charge Transfer Materials*, *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 10927–10931. DOI 10.1021/acs.analchem.9b02085.

[156] S. Wang, Y. Shen, X. Zhang, H. Liu, S.-T. Zhang, W. Li, B. Yang, *Noncovalent π–π dimerization based on acridine and acid-responsive luminescence switching*, *Dyes Pigm.* **2022**, *205*, 110527. DOI 10.1016/j.dyepig.2022.110527.

[157] Q. Zhang, S. Sun, W. J. Chung, S. J. Yoon, Y. Wang, R. Guo, S. Ye, J. Y. Lee, L. Wang, *Highly efficient TADF OLEDs with low efficiency roll-off based on novel acridine–carbazole hybrid donor-substituted pyrimidine derivatives*, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12248–12255. DOI 10.1039/C9TC04284A.

[158] Q. Zhang, S. Sun, W. Liu, P. Leng, X. Lv, Y. Wang, H. Chen, S. Ye, S. Zhuang, L. Wang, *Integrating TADF luminogens with AIE characteristics using a novel acridine–carbazole hybrid as donor for high-performance and low efficiency roll-off OLEDs*, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9487–9495. DOI 10.1039/C9TC01329F.

[159] H. Peng, Y. Xu, C. Zhou, R. Pei, J. Miao, H. Liu, C. Yang, *Donor Extension on Spiro-Acridine Enables Highly Efficient TADF-OLEDs with Relieved Efficiency Roll-Off*, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2211696. DOI 10.1002/adfm.202211696.

[160] A. D. Becke, *Becke's three parameter hybrid method using the LYP correlation functional*, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

[161] C.-H. Zhao, Y.-H. Zhao, H. Pan, G.-L. Fu, *Highly solid-state emissive para-terphenyls laterally substituted with a diphenylamino group*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5518–5520. DOI 10.1039/C1CC10502G.

[162] Q. Zhang, H. Kuwabara, W. J. Potscavage, S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, *Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence*, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 18070–18081. DOI 10.1021/ja510144h.

[163] X. Liu, W. Liu, W. Dongyu, X. Wei, L. Wang, H. Wang, Y. Miao, H. Xu, J. Yu, B. Xu, *Deep-blue fluorescent emitter based on a 9,9-dioctylfluorene bridge with a hybridized local and charge-transfer excited state for organic light-emitting devices with EQE exceeding 8%*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 14117–14124. DOI 10.1039/D0TC02941F.

[164] *Crystallographic data for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre under CCDC deposition number 2125280. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK. Fax: +44 1223 336 033, deposit@ccdc.cam.ac.uk, or www: www.ccdc.cam.ac.uk.*

[165] G. Scalmani, M. J. Frisch, *Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism*, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110. DOI 10.1063/1.3359469.

[166] J. Wiefermann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Twisted Diphenylamino Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence*, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200576. DOI 10.1002/chem.202200576.

[167] a) J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620. DOI 10.1039/B810189B; b) J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals*, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 84106. DOI 10.1063/1.2834918.

[168] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577. DOI 10.1063/1.463096; b) F. Weigend, *Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065. DOI 10.1039/B515623H.

[169] a) R. Baer, E. Livshits, U. Salzner, *Tuned range-separated hybrids in density functional theory*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 85–109. DOI 10.1146/annurev.physchem.012809.103321; b) D. Jacquemin, B. Moore, A. Planchat, C. Adamo, J. Autschbach, *Performance of an Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functional for 0-0 Electronic Excitation Energies*, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1677–1685. DOI 10.1021/ct5000617; c) L. Kronik, S. Kümmel, *Dielectric Screening Meets Optimally Tuned Density Functionals*, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1706560. DOI 10.1002/adma.201706560; d) L. Kronik, T. Stein, S. Refaely-Abramson, R. Baer, *Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals*, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1515–1531. DOI 10.1021/ct2009363.

[170] a) S. Grimme, M. Waletzke, *A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods*, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5645–5655. DOI 10.1063/1.479866; b) M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke, S. Grimme, *Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-beta-carotenes and beta-carotene*, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 44708. DOI 10.1063/1.3062842; c) C. M. Marian, A. Heil, M. Kleinschmidt, *The DFT/MRCI method*, *Wiley Inerdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2019**, *9*, 187–203. DOI 10.1002/wcms.1394.

[171] I. Lyskov, M. Kleinschmidt, C. M. Marian, *Redesign of the DFT/MRCI Hamiltonian*, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 34104. DOI 10.1063/1.4940036.

[172] F. Plasser, *TheoDORE: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations*, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 84108. DOI 10.1063/1.5143076.

[173] T. Liu, X. Chen, J. Zhao, W. Wei, Z. Mao, W. Wu, S. Jiao, Y. Liu, Z. Yang, Z. Chi, *Hybridized local and charge-transfer excited state fluorophores enabling organic light-emitting diodes with record high efficiencies close to 20*, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5171–5176. DOI 10.1039/D1SC00272D.

[174] a) M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian, *Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates*, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 154105. DOI 10.1063/1.3575582; b) M. Etinski, J. Tatchen, C. M. Marian, *Thermal and solvent effects on the triplet formation in cinnoline*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4740–4751. DOI 10.1039/C3CP53247J.

[175] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, *Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling*, *Phys. Status Solidi* **2013**, *210*, 44–65. DOI 10.1002/pssa.201228320.

[176] X.-L. Li, W. Wu, X.-H. Fan, L.-M. Yang, *A facile, regioselective and controllable bromination of aromatic amines using a CuBr2/Oxone® system*, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12091–12095. DOI 10.1039/C3RA41664J.

[177] Gereon Sommer, *Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung als effizientes Werkzeug zum Aufbau von Wirk- und Effektstoffe*, **2018**.

[178] R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Electrochemistry and photophysics of donor-substituted triarylboranes: symmetry breaking in ground and excited state*, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2358–2370. DOI 10.1002/chem.200500948.

[179] T. T. Nguyen, F. Chevallier, V. Jouikov, F. Mongin, *New Gilman-type lithium cuprate from a copper(II) salt: synthesis and deprotonative cupration of aromatics*, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6787–6790. DOI 10.1016/j.tetlet.2009.09.100.

[180] Y. Garmshausen, J. Schwarz, J. Hildebrandt, B. Kobin, M. Pätzel, S. Hecht, *Making nonsymmetrical bricks: synthesis of insoluble dipolar sexiphenyls*, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2838–2841. DOI 10.1021/ol5009087.

[181] J.-C. Wan, J.-M. Huang, Y.-H. Jhan, J.-C. Hsieh, *Novel syntheses of fluorenones via nitrile-directed palladium-catalyzed C-H and dual C-H bond activation*, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2742–2745. DOI 10.1021/ol401063w.