

Abstract

Aim of the work is the synthesis of new electrochromic poly(iminoarylene)s containing carbazole and oligoaniline units in the main and side chain useful for electronic applications, especially as active materials in electrochromic devices. The polymers were obtained upon Pd-catalyzed Buchwald-Hartwig polycondensation of oligoaniline derivatives and a variety of dibromoaryl compounds. The comonomer units were systematically varied and the effect on the electrochromic properties of the resulting copolymers was studied. The structure and characteristic properties of the synthesized polymers such as molecular weight, deprotection time, optical properties and electrochemical properties were analyzed using spectroscopic methods ($^1\text{H-NMR}$, IR, UV/vis spectroscopy), size exclusion chromatography, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical methods.

Using the Buchwald-Hartwig polycondensation, poly(iminoarylene)s were synthesized from derivatives of 3,6-dibromocarbazole (**3C**), 2,7-dibromocarbazole (**2C**) or dibromodiphenylamine (**DPA**), and 9-(4-aminophenyl)carbazole (**APC**), 4-*t*-butylaniline (**TBA**), diphenyl-*p*-phenylene diamine (**PDA**), *p*-(aminophenyl)phenyl carbamic acid *t*-butylester (**APBA**) or *p*-(aminophenyl)-*p*-phenyl-phenylene-1,4-di-*t*-butoxycarbonyl diamine (**AP(BA)₂**). The molecular weights of the copolymers were between 2,700 and 28,100 Da. The polymers were soluble in common organic solvents, which render them suitable for film formation by spin coating. In order to reduce the solubility after film formation, the protecting groups were thermally removed. Complete removal was found after heating the polymer film to 180 °C for 4 hours. Analysis by IR spectroscopy confirmed the loss of the Boc groups. The deprotected films were homogeneous, stable and insoluble in common organic solvents. The polymers exhibit low oxidation potentials. Quasi-reversible or reversible electrochromic properties upon an applied voltage of 0–1.1 V were obtained, but no reversible reduction within the range of 0–(-3 V). Polymers containing **2C** in the main chain exhibited an oxidation at ~ 0.71 V, followed by a dimerization and stabilization. **DPA** containing polymers showed a fully π -conjugated main chain upon anodic oxidation at 1.0 V. Colours changed from transparent via orange or green to blue or dark blue dependent on the Comonomer units in the polymer.

Furthermore the contrast and switching time of some of the polymers containing **APC** and **APA** groups were investigated. Films of the polymers showed contrasts between 12.4 and 32.2 %, the thickness being between 40.3 and 47.1 nm. Switching times were in the range of 400 to 800 ms.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung neuer elektrochromer Polyiminoarylene mit Carbazol- und Oligoanilingruppen in Haupt- und Seitenkette, die für elektronische Bauteile geeignet sind. Die Polymere wurden über die Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Polykondensation durch Kupplung verschiedener Oligoaniline mit Aryldibromderivaten hergestellt. Die Comonomere wurden systematisch variiert und der Einfluss auf die elektrochromen Eigenschaften der Polymere untersucht. Die dargestellten Polymere wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Eigenschaften der hergestellten Polyiminoarylene wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie, UV/Vis-Spektroskopie, sowie Cyclovoltammetrie und spektroelektrochemischen Methoden untersucht.

Die Polyiminoarylene wurden über Buchwald-Hartwig-Kupplung von 3,6-Dibromcarbazolen (**3C**), 2,7-Dibromcarbazolen (**2C**) oder 4,4'-Dibromdiphenylamin (**DPA**) mit 9-(4-Aminophenyl)carbazol (**APC**), 4-*t*-Butylanilin (**TBA**), N,N'-Diphenyl-*p*-phenylendiamin (**PDA**), 4-(Aminophenyl)phenylcarbaminsäure-*t*-butylester (**APBA**) oder (4-Aminophenyl)-N'-phenyl-phenylen-1,4-di-*t*-butoxycarbonyldiamin (**AP(BA)₂**) hergestellt. Die Molekulargewichte der Copolymere lagen zwischen 2.700 und 28.100 Da. Die Polymere waren in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich, sodass eine Filmherstellung über Rotationsbeschichtung möglich war. Die Entfernung der Boc-Schutzgruppen setzte die Löslichkeit der Polymerfilme deutlich herab. Die thermische Entschützung erfolgte innerhalb von 4 Stunden bei 180 °C vollständig. Es wurden homogene und harte Filme erhalten, die eine hohe Stabilität und geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufwiesen. Die Polymere zeigten niedrige Oxidationspotentiale. Alle Polymere zeigten im Spannungsbereich von 0 bis 1,1 V quasireversibles bis reversibles Oxidationsverhalten, aber keine reversible Reduktion von 0 bis -3 V. Polymere mit Carbazol in der Hauptkette gingen bei ~ 0,71 V eine Oxidation ein, die eine Dimerisierung zur Folge hatte. Bei Polymeren mit **DPA** fand bei einer Oxidation bis 1,0 V eine Ausweitung des π -konjugierten Systems entlang der gesamten Hauptkette statt. Farbänderungen von transparent über orange oder grün nach blau oder dunkelblau abhängig vom verwendeten Comonomer wurden beobachtet.

Weiterhin wurden der Kontrast und die Schaltzeit von einigen Polymeren mit **APC**- und **APA**-Gruppen untersucht. Die Polymerfilme wiesen bei einer Filmdicke von 40,3 bis 47,1 nm einen Kontrast zwischen 12,4 und 32,2 % auf. Die Schaltzeiten liegen im Bereich von 400 bis 800 ms.