(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
01. August 2019 (01.08.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/145254 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 9/6564 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/051373

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2019 (21.01.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 000 521.7
23. Januar 2018 (23.01.2018) DE

(71) Anmelder: **UNIVERSITÄT HEIDELBERG** [DE/DE]; Grabengasse 1, 69117 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder: **ROMERO-NIETO, Carlos**; Rahmengasse 9-11, 69120 Heidelberg (DE). **HINDENBERG, Philip**; Rohrbacher Str. 122B, 69126 Heidelberg (DE). **HERNANDEZ-SOSA, Gerardo**; Lutherstrasse 24, 69120 Heidelberg (DE). **ZIMMERMANN, Johannes**; Sandwingert 51, 69123 Heidelberg (DE).

(74) Anwalt: **MÜLLER-BORÉ & PARTNER PATENTANWÄLTE PARTG MBB**; Friedenheimer Brücke 21, 80639 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2019/145254 A1

(54) **Title:** POLYCYCLIC ORGANOPHOSPHORUS COMPOUND, A DEVICE COMPRISING THE COMPOUND, AND USE OF THE COMPOUND AS AN ELECTROLUMINESCENT MATERIAL

(54) **Bezeichnung:** POLYCYCLISCHE ORGANOPHOSPHORVERBINDUNG, EINE DIE VERBINDUNG UMFASSENDE VORRICHTUNG, SOWIE DIE VERWENDUNG DER VERBINDUNG ALS ELEKTROLUMINESZIERENDES MATERIAL

(57) **Abstract:** The present invention relates to a compound, a device, in particular an organic light emitting diode or an electrofluorochrome device, which comprise the compound, and to the use of the compound as an electroluminescent material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung, eine Vorrichtung, insbesondere eine organische Leuchtdiode oder eine elektrofluorochrome Vorrichtung, umfassend die Verbindung, und die Verwendung der Verbindung als elektrolumineszierendes Material.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verbindung, eine Vorrichtung, insbesondere eine organische Leuchtdiode oder eine elektrofluorochrome Vorrichtung, umfassend die Verbindung, und die Verwendung der Verbindung als elektrolumineszierendes Material.

Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind eine hervorragende Lösung für kosteneffiziente Beleuchtungsanwendungen. Sie zeichnen sich durch ihre Flexibilität, extreme Dünne und Leichtigkeit aus und können unter geringem Energieverbrauch betrieben werden. Darüber hinaus können OLEDs durch kostengünstige Lösungs-basierte Verfahren hergestellt werden. Während Verdampfungsverfahren für Mehrschichtarchitekturen geeignet sind, erlauben Lösungs-basierte Verfahren, wie etwa Tintenstrahldruck oder Beschichtungen, eine Reduzierung der Herstellungskosten und die Bearbeitung von größeren Flächen. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Begrenzung von Lösungsbasierten Verfahren durch die Löslichkeit und Stabilität des organischen Materials. Außerdem wird die Weiterentwicklung von lichtemittierenden Anwendungen durch die Verfügbarkeit von lichtemittierenden Materialien mit der geeigneten Elektronenniveauverteilung, um den Exzitontransport und damit die Elektrolumineszenz zu erlauben, begrenzt. Seit der Entdeckung der ersten lichtemittierenden Vorrichtung im Jahr 1987, hat die Erforschung von organischen Materialien für Beleuchtungsanwendungen eine beeindruckende Weiterentwicklung erfahren. Besonders interessante Vorrichtungen sind beispielsweise elektrofluorochrome Vorrichtungen, mit welchen es möglich ist, die Emissionsfarbkoordinate mit der angelegten Spannung zu verändern.

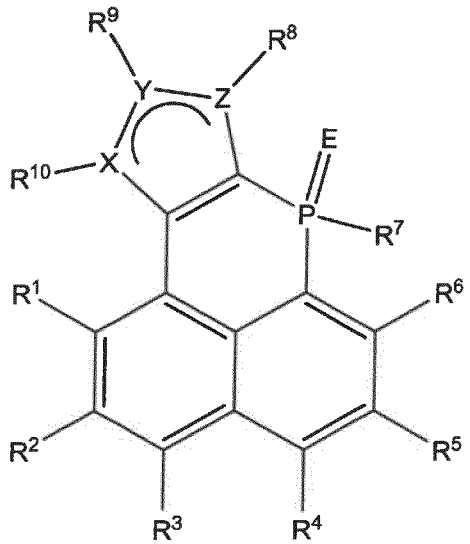
In den letzten Jahren rückten kondensierte polyaromatische Verbindungen in das Forschungsinteresse. Diese Verbindungen zeigen eine hohe Ladungsträgermobilität im festen Zustand aufgrund der effizienten Überlappung der sp^2-Kohlenstoffatome ihres π-Systems. Durch die Einführung spezifischer Heteroatome in das Kohlenstoffgerüst ist es außerdem möglich, die optoelektronischen Eigenschaften der polyaromatischen

Systeme maßzuschneidern. Eine besondere Herausforderung stellt dabei jedoch die Erzielung von Emissionen in Himmelsblau oder Tiefblau aufgrund der hohen Energie der damit verbundenen Übergänge dar. Ferner mangelt es vielen der prinzipiell tauglichen organischen Verbindungen an der nötigen Stabilität und Löslichkeit um sinnvoll als Materialien in Beleuchtungsanwendungen verwendet zu werden.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Verbindung bereitzustellen, welche als elektrolumineszierendes Material, insbesondere im Bereich blauer oder cyan-farbener Elektrolumineszenz, eingesetzt werden kann und dabei eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Löslichkeit in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel aufweist und welche es ermöglicht, eine entsprechende Vorrichtung, insbesondere eine organische Leuchtdiode oder eine elektrofluorochrome Vorrichtung, bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



Formel (I),

wobei X, Y und Z unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C, N, O, Se und Te, wobei mindestens eines aus X, Y und Z C ist, mindestens

eines aus X, Y und Z N, O, Se oder Te ist und höchstens eines aus X, Y und Z O, Se oder Te ist; R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe, $-NA^1A^2$, $-NO_2$, -CN, $-OA^3$, $-C(O)A^4$, $-C(O)NA^5A^6$, $-COOA^7$ und $-SO_3A^8$, wobei A^1 bis A^8 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe; R^7 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe; R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe, $-NG^1G^2$, $-NO_2$, -CN, $-OG^3$, $-C(O)G^4$, $-C(O)NG^5G^6$, $-COOG^7$ und $-SO_3G^8$, wobei G^1 bis G^8 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe; R^8 und R^9 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn X N oder O ist und Y und Z C sind; wenn X, Y, oder Z O ist, das entsprechende R^8, R^9 bzw. R^{10} nicht vorliegt; jeweils zwei vicinale aus R^1 bis R^6 und R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aneinander binden können, um einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ring(e) zu bilden; und E ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus O, S und Übergangsmetallen.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können R^8 und R^9 gleichzeitig Wasserstoff darstellen.

Sofern nicht anderweitig angegeben, gelten die folgenden Definitionen in Bezug auf die Begriffe „Halogen", „Alkylgruppe", „Cycloalkylgruppe", „Alkenylgruppe", „Cycloalkenylgruppe", „Alkinylgruppe", „Arylgruppe" und „Heteroarylgruppe". Hier bezeichnet der Begriff „Halogen" insbesondere Fluoratome, Chloratome und Bromatome. Ferner bezeichnet der Begriff „Alkylgruppe" eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, noch bevorzugter 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei

die Alkylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann. Der Begriff „Cycloalkylgruppe" bezeichnet eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8, noch bevorzugter 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, wobei die Cycloalkylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann. Der Begriff „Alkenylgruppe" bezeichnet eine verzweigte oder unverzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12, noch bevorzugter 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkenylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann. Der Begriff „Cycloalkenylgruppe" bezeichnet eine Cycloalkenylgruppe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8, noch bevorzugter 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, wobei die Cycloalkenylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann. Der Begriff „Alkinylgruppe" bezeichnet eine verzweigte oder unverzweigte Alkinylgruppe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12, noch bevorzugter 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkinylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann. Der Begriff „Arylgruppe" bezeichnet eine Arylgruppe, bestehend aus beispielsweise 1 bis 3 aromatischen Ringen, wie beispielsweise eine Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe, wobei die Arylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann. Der Begriff „Heteroarylgruppe" bezeichnet eine Heteroarylgruppe, bestehend aus beispielsweise 1 bis 3 aromatischen Ringen mit Heteroatomen, wie beispielsweise eine Pyridylgruppe, eine Pyrimidinylgruppe, eine Thienylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Pyrrolylgruppe, wobei die Heteroarylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Wie vorstehend ausgeführt können die Alkylgruppe, die Cycloalkylgruppe, die Alkenylgruppe, die Cycloalkenylgruppe, die Alkinylgruppe, die Arylgruppe und die Heteroarylgruppe substituiert oder unsubstituiert sein. Die möglichen Substituenten unterliegen keiner besonderen Beschränkung, d.h. anstelle von Wasserstoffatomen können sämtliche im Stand der Technik bekannten Substituenten an den weiteren Positionen der entsprechenden Gruppe gebunden sein. Beispielsweise sind die möglichen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkenylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkinylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen, einer Heteroarylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen mit Heteroatomen, $-NL^1L^2$, $-NO_2$, -CN, $-OL^3$, $-C(O)L^4$, $-C(O)NL^5L^6$, $-COOL^7$ und $-SO_3L^8$, wobei L^1 bis L^8 unabhängig voneinander ausgewählt

sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkenylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkinylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen, einer Heteroarylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen mit Heteroatomen.

Vorzugsweise sind die möglichen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen, einer Heteroarylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen mit Heteroatomen, $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NO_2$, -OH, $-OCH_3$, -OEt, -C(O)H und -COOH. Ferner können ein oder mehrere tetravalente Kohlenstoffatome (zusammen mit den daran gebundenen Wasserstoffatomen), falls vorhanden, in den Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Alkenylgruppen, Cycloalkenylgruppen und Alkinylgruppen unabhängig voneinander substituiert sein mit einem Mitglied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus O, $(OCH_2CH_2)_nO$, S, $(SCH_2CH_2)_mS$, C(O), C(O)O, NL^9 und $C(O)NL^{10}$, vorzugsweise bestehend aus O, $(OCH_2CH_2)_nO$, C(O)O und $C(O)NL^{10}$, wobei n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 6 sind. L^9 und L^{10} sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer verzweigten oder unverzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Cycloalkenylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer verzweigten oder unverzweigten Alkinylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Arylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen, einer Heteroarylgruppe mit 1 bis 3 aromatischen Ringen mit Heteroatomen.

Vorzugsweise sind die Alkylgruppe, die Cycloalkylgruppe, die Alkenylgruppe, die Cycloalkenylgruppe, die Alkinylgruppe, die Arylgruppe und die Heteroarylgruppe unsubstituiert. Die Alkylgruppe, die Alkenylgruppe und die Alkinylgruppe sind vorzugsweise unverzweigt.

Erfindungsgemäß sind X, Y und Z unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C, N, O, Se und Te, wobei mindestens eines aus X, Y und Z

C ist, mindestens eines aus X, Y und Z N, O, Se oder Te ist und höchstens eines aus X, Y und Z O, Se oder Te ist. In der erfindungsgemäßen Verbindung ist der X, Y und Z enthaltende 5-Ring aromatisch, ist also Teil des (zentralen) aromatischen π-Systems der Verbindung. Gegebenenfalls können daher R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander nicht vorliegen, sofern dies für die Aromatizität des 5-Rings, beispielsweise aufgrund des Vorliegens eines oder mehrere Heteroatome in dem 5-Ring, notwendig ist. Beispielsweise liegt dabei das entsprechende R^8, R^9 bzw. R^{10} nicht vor, sofern X, Y, oder Z O ist. Vorzugsweise sind X, Y und Z unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C, N und O, wobei mindestens eines aus X, Y und Z C ist, mindestens eines aus X, Y und Z N oder O ist und höchstens eines aus X, Y und Z O ist. Noch bevorzugter sind X, Y und Z unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C und N, wobei mindestens eines aus X, Y und Z C ist und mindestens eines aus X, Y und Z N ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist X N. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Y und Z C. Verbindungen gemäß dieser Ausführungsformen besitzen vorteilhafterweise eine lange Fluoreszenzlebensdauer und eine hohe Fluoreszenzausbeute.

Erfindungsgemäß ist E ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus O, S und Übergangsmetallen. Die möglichen Übergangsmetalle unterliegen keiner besonderen Beschränkung. Beispielsweise können als Übergangsmetalle Pd und Rh mit beispielsweise CO und Cl als Liganden verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist E O. Verbindungen gemäß dieser Ausführungsform besitzen vorteilhafterweise eine hervorragende Stabilität und eine hohe Fluoreszenzausbeute.

Vorzugsweise sind R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe. Am bevorzugtesten sind R^1 bis R^6 Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R^7 ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe. Noch bevorzugter ist R^7 eine Arylgruppe. Am bevorzugtesten ist R^7 Phenyl. Verbindungen gemäß dieser Ausführungsform besitzen vorteilhafterweise eine hervorragende Stabilität des Heterozyklus.

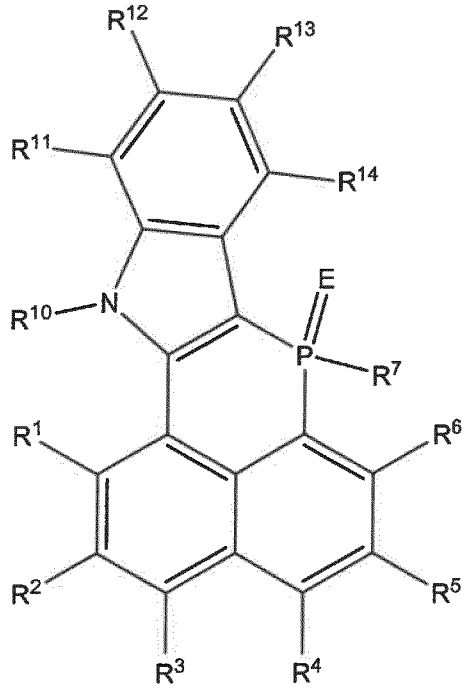
Vorzugsweise sind R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe. In einer noch bevorzugteren Ausführungsform ist R^{10} eine Alkylgruppe. Am bevorzugtesten ist R^{10} Methyl.

Erfindungsgemäß können zwei vicinale aus R^1 bis R^6 und R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aneinander binden, um einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ring(e) zu bilden. Mit dem Begriff „vicinal" sind zwei benachbarte Gruppen gemeint, die an zwei miteinander verbundenen Atomen gebunden sind, wie etwa R^8 und R^9. Mit dem Begriff einen oder mehrere Ring(e) ist gemeint, dass an dem Ring welcher durch die Bindung der vicinalen Gruppen aneinander gebildet wird, weitere Ringe gebunden sein können. Ferner kann eine Gruppe mit zwei benachbarten (vicinalen) Gruppen, wie beispielsweise R^9 mit R^{10} und R^8 als Nachbargruppen, ein Mehrringsystem bilden.

Die durch zwei vicinale Gruppen gebildeten Ringe können, sofern vorhanden, wie vorstehend definiert, substituiert sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform binden R^8 und R^9 aneinander und bilden einen an das Grundgerüst anellierten sechsgliedrigen aromatischen Ring, welcher Y und Z einschließt. Dies ist beispielsweise anhand der im Folgenden gezeigten Formel (II) dargestellt. Verbindungen gemäß dieser Ausführungsform besitzen vorteilhafterweise ein niedriger gelegenes LUMO bzw. sind sehr gute Elektronenakzeptoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindung ist X N, sind Y und Z C und binden R^8 und R^9 aneinander und bilden einen an das Grundgerüst anellierten sechsgliedrigen aromatischen Ring, welcher Y und Z einschließt. Insbesondere entspricht die erfindungsgemäße Verbindung in dieser bevorzugten Ausführungsform der allgemeinen Formel (II)

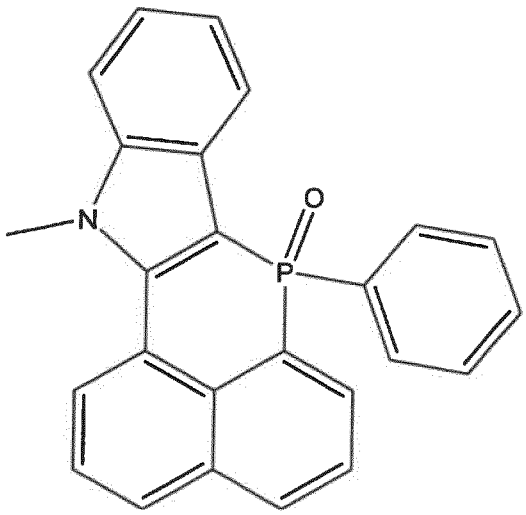


Formel (II),

wobei R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe, $-NQ^1Q^2$, $-NO_2$, -CN, $-OQ^3$, $-C(O)Q^4$, $-C(O)NQ^5Q^6$, $-COOQ^7$ und $-SO_3Q^8$, wobei Q^1 bis Q^8 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe; und jeweils zwei vicinale aus R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander aneinander binden können, um einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ring(e) zu bilden. Die vorstehenden Ausführungen bezüglich E, R^1 bis R^7 und R^{10} gelten analog für diese bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindung.

Vorzugsweise sind R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe. Am bevorzugtesten sind R^{11} bis R^{14} Wasserstoff.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindung ist X N, ist R^{10} Methyl, sind Y und Z C, binden R^8 und R^9 aneinander und bilden einen an das Grundgerüst anellierten sechsgliedrigen aromatischen Ring, welcher Y und Z einschließt und unsubstituiert ist, sind R^1 bis R^6 Wasserstoff, ist R^7 Phenyl und ist E O. Insbesondere entspricht die erfindungsgemäße Verbindung in dieser bevorzugten Ausführungsform der Verbindung der Formel (III)



Formel (III).

Die erfindungsgemäße Verbindung zeigt Elektrolumineszenz. Das Emissionsmaximum unterliegt dabei keinen besonderen Beschränkungen. Beispielsweise kann die Verbindung ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm aufweisen. Ein entsprechendes Emissionsmaximum ist besonders vorteilhaft, da die entsprechende blaue oder cyan-farbene Elektrolumineszenz bisher schwer erreichbar war. Vorzugsweise weist die Verbindung ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge zwischen 440 und 480 nm auf.

Die Fluoreszenzausbeute (Φ), welche die erfindungsgemäße Verbindung aufweist, unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Im Allgemeinen sind der Fluoreszenzausbeute nach oben keine Grenzen gesetzt. Beispielsweise kann die Verbindung eine Fluoreszenzausbeute (Φ) zwischen 0,1 und 0,9, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 und zwischen 0,1 und 0,3, aufweisen.

Die erfindungsgemäße Verbindung zeigt vorzugweise eine hohe thermische Stabilität. Beispielsweise kann die Verbindung einen Massenverlust von 0,5% oder weniger bis zu einer Temperatur von 200°C, insbesondere bis zu einer Temperatur von 210°C, aufweisen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Vorrichtung, umfassend die erfindungsgemäße Verbindung. Die vorstehenden Definitionen und Ausführungsformen gelten analog für diesen Aspekt der vorliegenden Erfindung.

Die Art der Vorrichtung unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Vorzugsweise ist die Vorrichtung eine organische Leuchtdiode, eine elektrofluorochrome Vorrichtung oder ein Feldeffekttransistor, da in diesen die vorteilhaften Eigenschaften, wie die hohe thermische Stabilität, die besonderen optoelektronischen Eigenschaften und die gute Löslichkeit, besonders zur Geltung kommen.

Der Aufbau einer organischen Leuchtdiode unterliegt dabei keinen besonderen Beschränkungen. Der Fachmann kann also alle ihm aus dem Stand der Technik bekannten Aufbauten und Materialien neben der erfindungsgemäßen Verbindung verwenden. Beispielsweise kann eine entsprechende organische Leuchtdiode ein Substrat, ein Anodenmaterial, ein optionales Lochleitungsmaterial, ein Emittermaterial, eine optionales Elektronenleitungsmaterial, ein optionales Elektroneninjektionsmaterial und ein Kathodenmaterial in der angegebenen Reihenfolge, beispielsweise in Schichtform, umfassen. Als mögliche Substrate können z.B. Glas, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polystyrol, Polyethylennaphthalat, Polyethylenterephthalat, Polyimid, Kapton oder Papier verwendet werden. Beispielsweise kann als Anodenmaterial Indium-Zinn-Oxid (ITO), (hochleitfähiges) Poly(3,4-ethylendioxythiophen) Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), Kohlenstoffnanoröhren oder Metallnanodrähte verwendet werden. Das optionale Lochleitungsmaterial und/oder Lochinjektionsmaterial kann beispielsweise PEDOT:PSS, Wolframoxid (WO_3), Nickeloxid (s-NiOx), Poly(N-vinylcarbazol) (PVK), 6,6'-(9',9'-Bis(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)-7,7'-diphenyl-9H,9'H-2,2'-bifluoren-9,9-diyl)bis(N,N-diethylhexan-1-amin) (PFN-OX) oder N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), 4,4',4''-Tris[(3-methylphenyl)phenylamino]triphenylamin (m-MTDATA), N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidin (α-NPD), Di-[4-(N,N-di-p-tolyl-amino)-phenyl]cyclohexan (TAPC) oder Polymere dieser sein. Als

Emittermaterial wird in einer entsprechenden Leuchtdiode die erfindungsgemäße Verbindung verwendet. Das Emittermaterial kann mit fluoreszierenden Materialien dotiert werden, um die Farbe zu variieren. Mögliche Dotanden können Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) ($Ir(ppy)_3$), Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III) (FIrpic) oder 2,7-Bis[4-(diphenylamino)styryl]-9,9-spirobifluoren (Spiro-BDAVBi) sein. Weiter können dem Emittermaterial Hostmaterialien zum Ladungsträgertransport hinzugefügt werden. Mögliche Hostmaterialien können 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzen (MCP), 4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin (TCTA) oder 2,6-Bis(9H-carbazol-9-yl)pyridin (PYD2) sein. Das optionale Elektronenleitungsmaterial kann beispielsweise 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzol (TPBi), 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bphen), 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD), 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (BCP), 1,3,5-Tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzol (Tm3PyPb), 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazol (TAZ) oder mit und ohne Aluminium dotiertes Zinkoxid sein. Als das optionale Elektroneninjektionsmaterial kann beispielsweise Lithiumfluorid (LiF), Kalzium oder Polyethylenimin (PEI) verwendet werden. Beispielsweise kann als Kathodenmaterial Aluminium, Gold, Silber, (hochleitfähiges) PEDOT:PSS, Graphenoxid oder Metallnanodrähte verwendet werden.

Besonders bevorzugt umfasst eine entsprechende organische Leuchtdiode ein Substrat, ein Anodenmaterial, ein Lochleitungsmaterial, ein Emittermaterial, eine Elektronenleitungsmaterial, ein Elektroneninjektionsmaterial und ein Kathodenmaterial in der angegebenen Reihenfolge in Schichtform, wobei das Substrat Glas ist, das Anodenmaterial Indium-Zinn-Oxid ist, das Lochleitungsmaterial PEDOT:PSS ist, das Emittermaterial die erfindungsgemäße Verbindung ist, das Elektronenleitungsmaterial TPBi ist, das Elektroneninjektionsmaterial LiF ist und das Kathodenmaterial Aluminium ist.

Der Aufbau einer elektrofluorochromen Vorrichtung unterliegt dabei keinen besonderen Beschränkungen. Der Fachmann kann also alle ihm aus dem Stand der Technik bekannten Aufbauten und Materialien neben der erfindungsgemäßen Verbindung verwenden. Beispielsweise kann eine entsprechende elektrofluorochrome Vorrichtung ein Anodenmaterial, ein Emittermaterial und ein Kathodenmaterial in der angegebenen Reihenfolge, beispielsweise in Schichtform, umfassen. Beispielsweise kann als Ano-

denmaterial Indium-Zinn-Oxid (ITO), (hochleitfähiges) PEDOT:PSS, Graphenoxid oder Metallnanodrähte verwendet werden. Das Emittermaterial einer entsprechenden elektrofluorochromen Vorrichtung umfasst die erfindungsgemäße Verbindung. Außerdem können zusätzlich Additive wie etwa Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Lithiumtetrafluorborat, Polyethylenoxid, Polymethylmethacrylat, Polystyrol und insbesondere ionische Flüssigkeiten, wie 1-Allyl-3-methylimidazoliumdicyanamid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat oder 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, im Emittermaterial vorhanden sein. Diese Materialien können in einem geeigneten Lösungsmittel, wie etwa Acetonitril, Toluol, Tetrahydrofuran, Anisol, Ethanol, Isopropylalcohol, γ-Butyrolacton und in ionischen Flüssigkeiten, wie 1-Allyl-3-methylimidazoliumdicyanamid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat oder 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, gelöst sein und in dieser Form zwischen den Elektroden aufgetragen werden. Vorzugsweise ist das Emittermaterial eine Lösung der erfindungsgemäßen Verbindung (beispielsweise in einer Konzentration von 2 bis 15 g/L) und von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (beispielsweise in einer Konzentration von 10 bis 40 g/L) in Acetonitril. Beispielsweise kann als Kathodenmaterial Indium-Zinn-Oxid, (hochleitfähiges) PEDOT:PSS, Graphenoxid oder Metallnanodrähte verwendet werden. Besonders bevorzugt umfasst eine entsprechende elektrofluorochrome Vorrichtung ein Anodenmaterial, ein Emittermaterial, und ein Kathodenmaterial in der angegebenen Reihenfolge in Schichtform, wobei das Anodenmaterial und das Kathodenmaterial jeweils Indium-Zinn-Oxid ist und das Emittermaterial eine Lösung der erfindungsgemäßen Verbindung (beispielsweise in einer Konzentration von 10 g/L) und von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (beispielsweise in einer Konzentration von 33 g/L) in Acetonitril ist.

In einer elektrofluorochromen Vorrichtung unterliegt die Änderung der Emissionsfarbkoordinate mit der angelegten Spannung keinen besonderen Beschränkungen. Beispielsweise kann die Emissionsfarbkoordinate in einem Bereich von x=0,0 bis x=0,85 und y=0,0 bis y=0,8, wobei x und y CIE-Farbkoordinaten (Commission internationale de l'éclairage; Internationale Beleuchtungskommission) sind, variiert werden. Die angelegte Spannung unterliegt keinen besonderen Beschränkungen und kann beispielswiese von 0 V bis 2,8 V variiert werden. Beispielsweise kann die Emissionsfarbkoordinaten für die Verbindung der Formel (III) von x=0,17, y=0,25 bis x=0,17, y=0,18 mit einer Spannungsänderung von 0 bis 2,8 V geändert werden.

In Vorrichtungen, wie einer organischen Leuchtdiode oder einer elektrofluorochromen Vorrichtung, unterliegt die Leuchtdichte prinzipiell keinen besonderen Beschränkungen. Beispielsweise kann die Vorrichtung eine Leuchtdichte von mindestens 0,1 cd/m², von mindestens 10 cd/m² und insbesondere von mindestens 200 cd/m² aufweisen. Im Allgemeinen, besonders bei Beleuchtungsanwendungen, sind der Leuchtdichte nach oben keine Grenzen gesetzt. Um eine gute Handhabbarkeit zu ermöglichen, kann es vorteilhaft sein, wenn die Vorrichtung eine maximale Leuchtdichte von 10000 cd/m² aufweist.

Außerdem unterliegt in Vorrichtungen, wie einer organischen Leuchtdiode oder einer elektrofluorochromen Vorrichtung, die Energieeffizienz prinzipiell keinen besonderen Beschränkungen. Beispielsweise kann die Vorrichtung eine Energieeffizienz von mindestens 0,001 lm W^{-1}, von mindestens 0,010 lm W^{-1} und insbesondere von mindestens 0,070 lm W^{-1} aufweisen. Im Allgemeinen sind der Energieeffizienz nach oben keine Grenzen gesetzt. Beispielsweise kann die maximale Energieeffizienz 1000 lm W^{-1} betragen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung als elektrolumineszierendes Material. Die vorstehenden Definitionen und Ausführungsformen gelten analog für diesen Aspekt der vorliegenden Erfindung. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Verbindung als Emittermaterial, beispielsweise in organischen Leuchtdioden oder in elektrofluorochromen Vorrichtungen, verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Verbindung stellt eine neuartige Organophosphorverbindung mit einem poly(hetero)cyclischen Kern mit einem 6-gliedrigen Phosphorheterocyclus, an den ein aromatischer 5-Ring kondensiert ist, dar. Die erfindungsgemäße Verbindung zeigt Elektrolumineszenz und ist daher als elektrolumineszierendes Material, beispielsweise in der Emitterschicht von organischen Leuchtdioden, einsetzbar. Sie zeigt vorteilhafterweise eine hohe thermische Stabilität, insbesondere selbst über 210°C, und eine hervorragende Löslichkeit in einer Vielzahl unterschiedlichster organischer Lösungsmittel, wie beispielsweise Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran,

Acetonitril, Alkoholen und Aceton. Daher ist sie in Lösungs-basierten Verfahren weitläufig und kosteneffizient einsetzbar, beispielsweise bei der Herstellung von gedruckten elektronischen, gegebenenfalls mehrfarbigen, Vorrichtungen. In bereits einfachen OLED-Aufbauten zeigt die erfindungsgemäße Verbindung blaue oder cyanfarbene Elektrolumineszenz, die bisher schwer zu erreichen war. Ihre Leistung liegt dabei im Bereich der leistungsstärksten Organophosphormaterialien, beispielsweise in Einschicht-Vorrichtungen. Außerdem zeigt die erfindungsgemäße Verbindung in elektrofluorochromen Vorrichtungen eine Veränderung der Emissionsfarbkoordinaten beim Anlegen eines elektrischen Potentials. Sie besitzt aufgrund der tetragonalen Geometrie am Phosphorzentrum keine planare Struktur und zeigt ihre hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften daher sowohl in gelöster Form als auch als Feststoff. In Verbindung mit der Vielseitigkeit von 6-gliedrigen Phosphorheterocyclen ermöglicht die erfindungsgemäße Verbindung damit viele neuartige Möglichkeiten im Bereich optoelektronischer Anwendungen.

Die Figuren zeigen:

Fig. 1: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung der Formel (III) in Lösung (durchgezogene Linie) und als Feststoff (gestrichelte Linie).

Fig. 2: Voltammogramme der Verbindung der Formel (III) aus der Cyclovoltammetrie (obere Grafik), Differentialpulsvoltammetrie (mittleres Diagramm) und Rechteckvoltammetrie (unteres Diagramm).

Fig. 3: Thermische Zersetzung der Verbindung der Formel (III) unter inerten Bedingungen.

Fig. 4: OLED-Aufbau in einer Vorrichtung basierend auf der Verbindung der Formel (III).

Fig. 5: Energieverteilung der verschiedenen Schichten, die für die Konstruktion der OLED-Vorrichtungen verwendet wurden; HOMO/LUMO der Verbindung der Formel (III) dunkelblau.

Fig. 6: LIV-Eigenschaften einer OLED-Vorrichtung basierend auf der Verbindung der Formel (III).

Fig. 7: Elektrolumineszenz-Spektren als Funktion der Spannung. Einschub: Fotografie eines OLED-Pixels im Betrieb.

Fig. 8: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von rotationsbeschichteten Emitterschichten der Verbindung der Formel (III).

Fig. 9: CIE-Koordinaten der Emissionsfarben von: a) der aus der Verbindung der Formel (III) hergestellten OLED (schwarzes Kreuz); b) der elektrofluorochromen Vorrichtung, hergestellt aus der Verbindung der Formel (III) (schwarzer Punkt), bei 0 und 2,8 V.

Fig. 10: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Photolumineszenzspektren (gestrichelte Linie) der elektrofluorochromen Vorrichtungen der Verbindung der Formel (III) als Funktion der angelegten Vorspannung.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden, nicht-einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Allgemeines:

Reaktionen wurden in trockenen Glasgeräten und unter inerter Atmosphäre von gereinigtem Argon oder Stickstoff unter Verwendung von Schlenk-Techniken durchgeführt. Alle Lösungsmittel (Diethylether, CH_2Cl_2, THF) wurden direkt aus einem Lösungsmittelreinigungssystem MB SPS-800 verwendet. P,P-Dichlorphenylphosphin, 1,8-Dibromnaphthalin und 1-Methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-indol wurden kommerziell erworben und wie erhalten verwendet.

NMR

^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR sowie COSY- und NOESY/ROESY-Spektren wurden an einem Bruker Avance III, Bruker Avance 400, Bruker Avance-III-300, Bruker Avance DRX-

300, Bruker Avance 500 oder Bruker Avance 600 gemessen. Chemische Verschiebungen werden als Parts per Million ausgedrückt (ppm, δ) und auf externe 85% H_3PO_4 (^{31}P) oder Lösungsmittelsignale (^1H / ^{13}C): $CDCl_3$ (7.27 / 77.16 ppm) und CD_2Cl_2 (5.33 / 53.80 ppm) als interne Standards bezogen. Signalbeschreibungen umfassen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett und br = breit. Alle Kopplungskonstanten sind Absolutwerte und *J*-Werte sind in Hertz (Hz) ausgedrückt.

Massenspektrometrie

MS und HRMS wurden am Institut für Organische Chemie an der Universität Heidelberg gemessen. JEOL AccuTOF GCx Time-of-Flight wurde für EI+ und Bruker ApexQe Hybrid 9.4T FT-ICR für DART verwendet. GCMS wurde in einem GC-System 7890a von Agilent Technologies durchgeführt.

Theoretische Berechnungen

Theoretische Berechnungen wurden auf dem B3LYP/6-31+G (d)-Niveau unter Verwendung von GAUSSIAN 03 durchgeführt.

Elektrochemie

Voltammogramme (Cyclovoltammetrie, Differential-Puls-Voltammetrie und Rechteckvoltammetrie) wurden mit einem Metrohm Autolab PGSTAT101 Potentiostat /Galvanostat aus Acetonitrillösungen unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Elektrolyt, Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode, Pt-Draht als Gegenelektrode und Ag-Draht als Pseudoreferenzelektrode gemessen. Die Scanrate betrug 100 mV s^{-1}. Die Kurven wurden unter Verwendung von Ferrocen als internem Standard ($E_{1/2}$ = 0,54 V gegen SCE) kalibriert.

OLED-Herstellung

Das Emittermaterial wurde aus Lösung (5 g/L in Ethanol) auf PEDOT-beschichtetes ITO-Glas rotationsbeschichtet. Nach der Rotationsbeschichtung wurde TPBi verdampft, um die Elektronentransporteigenschaften und die Ladungsträgerinjektion der

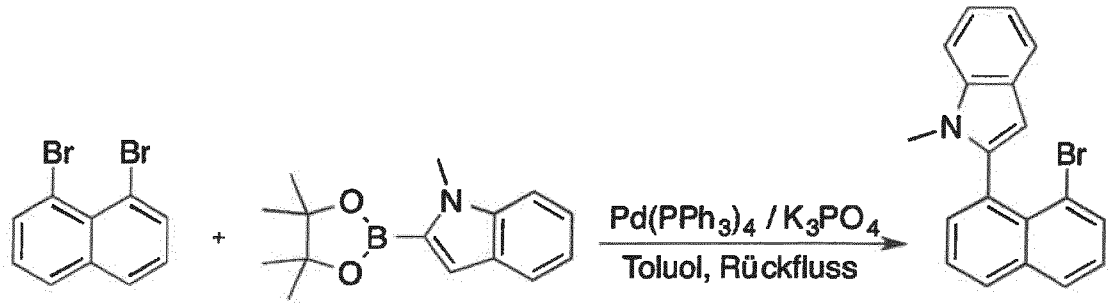
Vorrichtung zu verbessern, gefolgt von zwei letzten Verdampfungsschritten zur Herstellung einer LiF/Al oberen Elektrode. Der gesamte Herstellungsprozess fand unter einer inerten Atmosphäre statt.

Elektrofluorochrome Vorrichtung

Das in Acetonitril gelöste Material und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat wurden zwischen zwei ITO-Elektroden eingeschlossen um eine elektrofluorochrome Vorrichtung zu erhalten. An die Vorrichtung wurde mit einer Keithley 2400 Spannungsquelle eine Spannung von 0 bis 2,8 V angelegt und die spektralen Änderungen mit einem SB2000+UV−Vis Spectrometer von Ocean Optics aufgezeichnet.

Synthese der Verbindung der Formel (III):

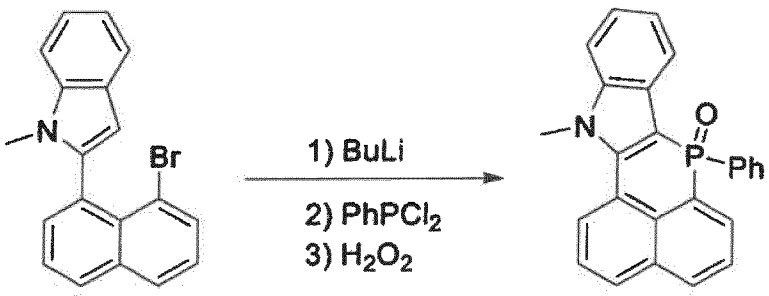
Synthese von 2-(8-Bromnaphthalin-1-yl)-1-methyl-1*H*-indol



1-Methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1*H*-indol (1 Äquiv., 1,75 mmol, 450 mg), 1,8-Dibromnaphthalin (1 Äquiv., 1,75 mmol, 500 mg), $Pd(PPh_3)_4$ (3 mol%, 52,5 µmol, 61 mg) und K_3PO_4 (3 Äquiv., 5,25 mmol, 1,11 g) wurden in 160 mL Toluol suspendiert und das Gemisch wurde bei 130 °C gerührt. Nach 2 Tagen wurde weiteres 1-Methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1*H*-indol (0,25 Äquiv., 437 µmol, 112 mg) hinzugegeben und das Gemisch wieder bei 130 °C für 2 Tage gerührt. Das Rohgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht, mit 50 mL H_2O gequencht, mit Toluol verdünnt und mit 2M wässriger HCl neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit Toluol extrahiert und die vermengten organischen Phasen wurden mit H_2O und einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Toluol aufgenommen und mittels Säulenchromatographie unter Verwendung

von Aluminiumoxid und Pentan/Toluol als Elutionsgemisch (9:1, zunehmend die Polarität auf 8:2 erhöhend) gereinigt. 156 mg eines farblosen Feststoffs wurden erhalten (Ausbeute: 27%). **^{1}H NMR** (600 MHz, in $CDCl_3$): δ 8,00 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,94 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 7,85 (d, *J* =7,2 Hz, 1H), 7,69 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,62 (dd, *J* = 6,9, 1,1 Hz, 1H), 7,57 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,39 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 7,34 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 7,29 – 7,26 (m, 1H), 7,19 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 6,57 (s, 1H), 3,40 (s, 3H). **^{13}C{^{1}H} NMR** (151 MHz, in $CDCl_3$): δ 140,2 (s, C), 136,8 (s, C), 135,8 (s, C), 134,1 (s, CH), 133,2 (s, CH), 131,0 (s, C), 130,8 (s, CH), 130,1 (s, C), 129,2 (s, CH), 128,4 (s, C), 126,4 (s, CH), 125,5 (s, CH), 121,3 (s, CH), 120,6 (s, CH), 120,0 (s, C), 119,7 (s, CH), 109,5 (s, CH), 103,3 (s, CH), 30,6 (s, CH_3). **GCMS** (EI, 70 eV) 337 (19) $[C_{19}H_{14}{}^{81}BrN^{\bullet}]^+$, 335 (20) $[C_{19}H_{14}{}^{79}BrN^{\bullet}]^+$, 256 (100) $[C_{19}H_{14}N]^+$, 241 (73) $[C_{18}H_{11}N]^+$. **HRMS** (EI+) $[M]^+$ ber. für $C_{19}H_{14}{}^{79}BrN^+$ 335,0304, gefunden 335,0314, $[M]^+$ ber. für $C_{19}H_{14}{}^{81}BrN^+$ 337,0284, gefunden 337,0296, $[M\text{-}Br]^+$ ber. für $C_{19}H_{14}N^+$ 256,1121, gefunden 256,1125, $[M\text{-}Br\text{-}CH_3]^+$ ber. für $C_{18}H_{11}N^+$ 241,0886, gefunden 241,0891.

Synthese der Verbindung der Formel (III)



Die Verbindung der Formel (III) wurde mittels einer Modifikation einer bekannten Vorschrift (aus C. Romero-Nieto, A. López-Andarias, C. Egler-Lucas, F. Gebert, J.-P. Neus, O. Pilgram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15872) hergestellt. 88 µL (1 Äquiv., 149 µmol) von ^{t}BuLi (1,7 M in Pentan) wurden zu einer Lösung von 2-(8-Bromnaphthalin-1-yl)-1-methyl-1*H*-indol (1 Äquiv., 149 µmol, 50 mg), gelöst in 3 mL Diethylether und 1 mL THF, bei -78 °C gegeben. Nach 2 min wurde das lithiierte Intermediat mit $PhPCl_2$ (1.1 Äquiv., 164 µmol, 29 mg, 22 µL), gelöst in 1 ml Diethylether, bei 0 °C umgesetzt und das Rohgemisch bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand erneut in DCM gelöst und zwei Tropfen von H_2O_2 in 1 mL H_2O wurden bei 0°C hinzugegeben.

Das Gemisch wurde für 30 min gerührt und mit Wasser gequencht und danach wurde die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde drei Mal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie unter Verwendung von Aluminiumoxid und DCM/Aceton als Elutionsgemisch (zunehmend die Polarität von reinem DCM auf DCM/Aceton 9,5:0,5 erhöhend) gereinigt. 23 mg eines grünen Feststoffs wurden erhalten (Ausbeute: 40 %). **^{1}H NMR** (600 MHz, in CD_2Cl_2): δ 8,42 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 8,19 – 8,15 (m, 2H), 8,03 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,77 – 7,66 (m, 5H), 7,52 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 7,43 – 7,41 (m, 1H), 7,38 – 7,34 (m, 3H), 7,15 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 4,27 (s, 3H). **^{13}C{^{1}H}, DEPT 135 und ^{13}C{^{1}H}{^{31}P} NMR** (151 MHz, in CD_2Cl_2): δ 142,5 (d, *J* = 15,3 Hz, C), 140,9 (d, *J* = 11,8 Hz, C), 136,6 (d, *J* = 114,4 Hz, C), 133,9 (d, *J* = 6,9 Hz, CH), 133,8 (d, *J* = 9,0 Hz, C), 133,7 (d, *J* = 2,8 Hz, CH), 131,5 (s, CH), 131,5 (d, *J* = 10,4 Hz, CH), 130,8 (s, CH), 129,6 (d, *J* = 101,3 Hz, C), 129,4 (d, *J* = 7,6 Hz, C), 128,6 (d, *J* = 12,5 Hz, CH), 127,8 (d, *J* = 6,9 Hz, C), 126,6 (d, *J* = 12,5 Hz, CH), 126,6 (d, *J* = 1,4 Hz, CH), 126,1 (s, CH), 124,4 (s, CH), 124,2 (d, *J* = 5,5 Hz, C), 122,0 (s, CH), 121,0 (d, *J*= 1,4 Hz, CH), 110,7 (s, CH), 103,8 (d, *J* = 122,8 Hz, C), 35,8 (s, CH_3). **^{31}P{^{1}H} NMR** (243 MHz, in CD_2Cl_2): δ 6,33. **HRMS** (DART+) $[M^+H]^+$ ber. für $C_{25}H_{19}NOP^+$ 380,1199, gefunden 380,1200.

Beispiel 1: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung der Formel (III)

Absorptions- und Emissionsspektren wurden für die Verbindung der Formel (III) in Lösung und als Feststoff gemessen (Figur 1). Gelöst in Dichlormethan absorbiert die Verbindung der Formel (III) im UV-Bereich mit einem Absorptionsmaximum bei 355 nm. Emission erfolgt mit einem Maximum bei 474 nm mit einer Fluoreszenzausbeute (Φ) von 0,15 und einer Lebensdauer von 4,6 ns, wie mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung bestimmt. Die entsprechende optische Bandlücke wurde mittels DFT-Berechnungen auf 3,60 eV abgeschätzt (LUMO (eV): -1.864; HOMO (eV): -5.463; ber. λ_{max} (nm): 393).

Im festen Zustand verhindert die nicht-planare Struktur der Phosphor-enthaltenden Verbindung der Formel (III) vorteilhafterweise das Quenchen des Fluoreszenzprozesses. Es wird eine etwas geringere Fluoreszenzausbeute (Φ) von 0,13 aufgrund von

intermolekularen Interaktionen beobachtet. Das Emissionsmaximum liegt leicht rotverschoben bei 476 nm.

Beispiel 2: Studien zur Elektrochemie der Verbindung der Formel (III)

Die Elektrochemie der Verbindung der Formel (III) wurde untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Verbindung der Formel (III) zwei irreversible Reduktionswellen (-1,54 und -2,07 V) und eine irreversible Oxidation bei 1,47 V (Figur 2) zeigt.

Beispiel 3: Untersuchung der thermischen Stabilität der Verbindung der Formel (III)

Die thermische Stabilität der Verbindung der Formel (III) wurde studiert. Dabei wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bei Standardbedingungen unter Stickstoffatmosphäre eine hohe thermische Stabilität der auf Phosphor basierenden Verbindung der Formel (III) festgestellt, da diese bei 211°C lediglich einen Gewichtsverlust von 0,5% zeigt (Figur 3).

Beispiel 4: Verwendung der Verbindung der Formel (III) als Emittermaterial in einer organischen Leuchtdiode

Zur Untersuchung der Elektrolumineszenzeigenschaften der Verbindung der Formel (III) wurde diese als Emittermaterial in OLED-Vorrichtungen mit folgendem Aufbau eingesetzt: ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/Emitter (20 nm)/TPBi (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) (Fig. 4). Das entsprechende Energieniveaudiagramm ist schematisch in Figur 5 dargestellt. Die OLED zeigt eine Einschaltspannung (V_{on}) von 4,4 V (bestimmt bei einer Leuchtdichte von 1 cd m^{-2}) und eine maximale Leuchtdichte von 270 cd m^{-2} bei 11 V. Die Leuchtdichte-Strom-Spannungs-Eigenschaften ((LIV)-Eigenschaften) der Verbindung der Formel (III) und die entsprechenden Elektrolumineszenz-Spektren als Funktion der angelegten Spannung sind in Figur 6 bzw. Figur 7 gezeigt. Hierbei wird die Lichtintensität der OLED in Abhängigkeit der angelegten Spannung mit Hilfe einer kalibrierten Photodiode gemessen. Anhand des gemessenen Spektrums lässt sich dadurch die Leuchtdichte errechnen.

OLEDs mit der Verbindung der Formel (III) zeigen eine hohe Pixel-Homogenität, wie in dem Einschub in Figur 7 gezeigt. Untersuchungen bezüglich der Schichtmorphologie mittels Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von rotationsbeschichteten Emitterschichten (Figur 8) zeigen eindeutig die geringe Tendenz zur Aggregatsbildung bei Verwendung der Verbindung der Formel (III).

Hinsichtlich der Farbemission der OLED sind die entsprechenden CIE-Farbkoordinaten (Commission internationale de l'éclairage; Internationale Beleuchtungskommission) in Figur 9 dargestellt. Die Verbindung der Formel (III) zeigt eine Emission im Cyan-Bereich des Diagramms (x = 0,22 y = 0,30). Die blau emittierende OLED weist eine Energieeffizienz von 0,093 lm W^{-1} auf.

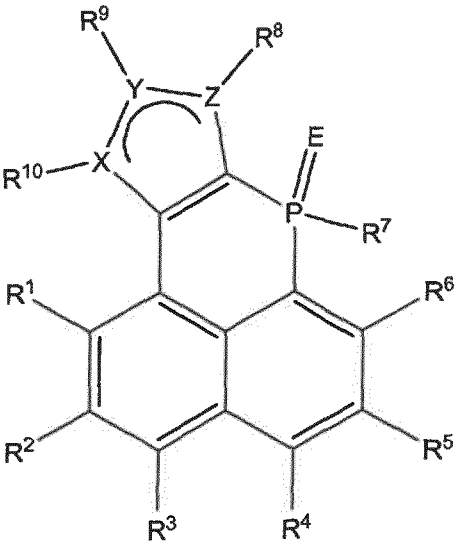
Beispiel 5: Studien bezüglich des Elektrofluorochromismus der Verbindung der Formel (III)

Um die elektrofluorochromen Eigenschaften der Verbindung der Formel (III) zu untersuchen wurde eine entsprechende elektrofluorochrome Vorrichtung hergestellt. Dabei wurde eine Lösung der Verbindung der Formel (III) (10 g/L) in Acetonitril zusammen mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (33 g/L) zwischen zwei ITO-Elektroden eingeschlossen. Die Absorption und Emissionsspektren der Vorrichtung sind in Figur 10 dargestellt.

Das Anlegen eines Potentials führte zu einer Änderung der Absorptions- und der Emissionsspektren der Vorrichtung, d.h. eine Änderung der Emissionsfarbkoordinaten der Vorrichtungen wurde beobachtet (vgl. Fig. 9). Beispielsweise ergab sich eine Änderung der Emissionsfarbkoordinaten von x = 0,17, y = 0,25 auf x = 0,17, y = 0,18 bei der Anwendung von 2,8 V (vgl. Fig. 9).

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



Formel (I),

wobei X, Y und Z unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C, N, O, Se und Te, wobei mindestens eines aus X, Y und Z C ist, mindestens eines aus X, Y und Z N, O, Se oder Te ist und höchstens eines aus X, Y und Z O, Se oder Te ist;

R^1 bis R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe, $-NA^1A^2$, $-NO_2$, $-CN$, $-OA^3$, $-C(O)A^4$, $-C(O)NA^5A^6$, $-COOA^7$ und $-SO_3A^8$, wobei A^1 bis A^8 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe;

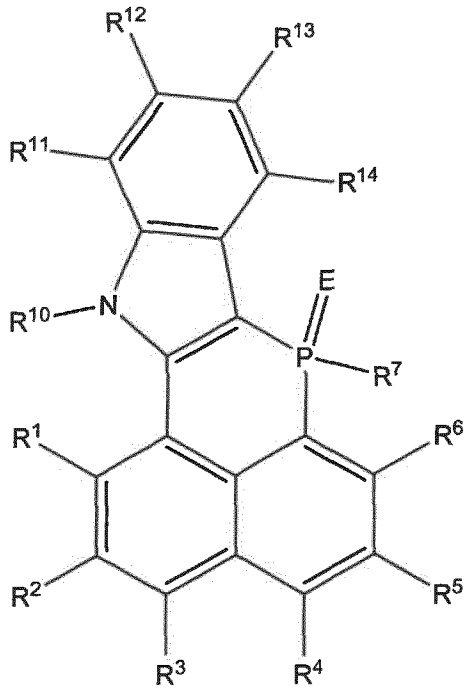
R^7 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe;
R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe, $-NG^1G^2$, $-NO_2$, -CN, $-OG^3$, $-C(O)G^4$, $-C(O)NG^5G^6$, $-COOG^7$ und $-SO_3G^8$, wobei G^1 bis G^8 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe,
R^8 und R^9 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn X N oder O ist und Y und Z C sind;
wenn X, Y, oder Z O ist, das entsprechende R^8, R^9 bzw. R^{10} nicht vorliegt;
jeweils zwei vicinale aus R^1 bis R^6 und R^8 bis R^{10} unabhängig voneinander aneinander binden können, um einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ring(e) zu bilden; und
E ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus O, S und Übergangsmetallen.

2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei X N ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei Y und Z C sind.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R^8 und R^9 aneinander binden und einen an das Grundgerüst anellierten sechsgliedrigen aromatischen Ring bilden, welcher Y und Z einschließt.

5. Verbindung nach Anspruch 4, die der allgemeinen Formel (II) entspricht



Formel (II),

wobei R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Halogen, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe, $-NQ^1Q^2$, $-NO_2$, -CN, $-OQ^3$, $-C(O)Q^4$, $-C(O)NQ^5Q^6$, $-COOQ^7$ und $-SO_3Q^8$, wobei Q^1 bis Q^8 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer Cycloalkylgruppe, einer Alkenylgruppe, einer Cycloalkenylgruppe, einer Alkinylgruppe, einer Arylgruppe und einer Heteroarylgruppe;
jeweils zwei vicinale aus R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander aneinander binden können, um einen oder mehrere aliphatische oder aromatische Ring(e) zu bilden, und wobei R^1 bis R^7, R^{10} und E wie vorstehend definiert sind.

6. Verbindung nach Anspruch 5, wobei R^{11} bis R^{14} Wasserstoff sind.

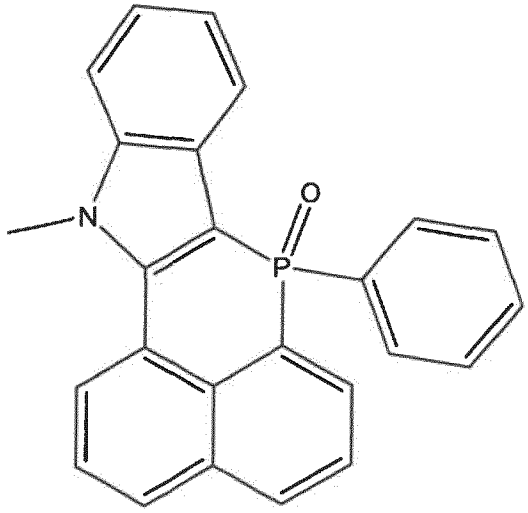
7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei E O ist.

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei R^7 Phenyl ist.

9. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei R^{10} Methyl ist.

10. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei R^1 bis R^6 Wasserstoff sind.

11. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die der Verbindung der Formel (III) entspricht



Formel (III).

12. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Verbindung ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm aufweist.

13. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Verbindung eine Fluoreszenzausbeute (Φ) zwischen 0,1 und 0,9 aufweist.

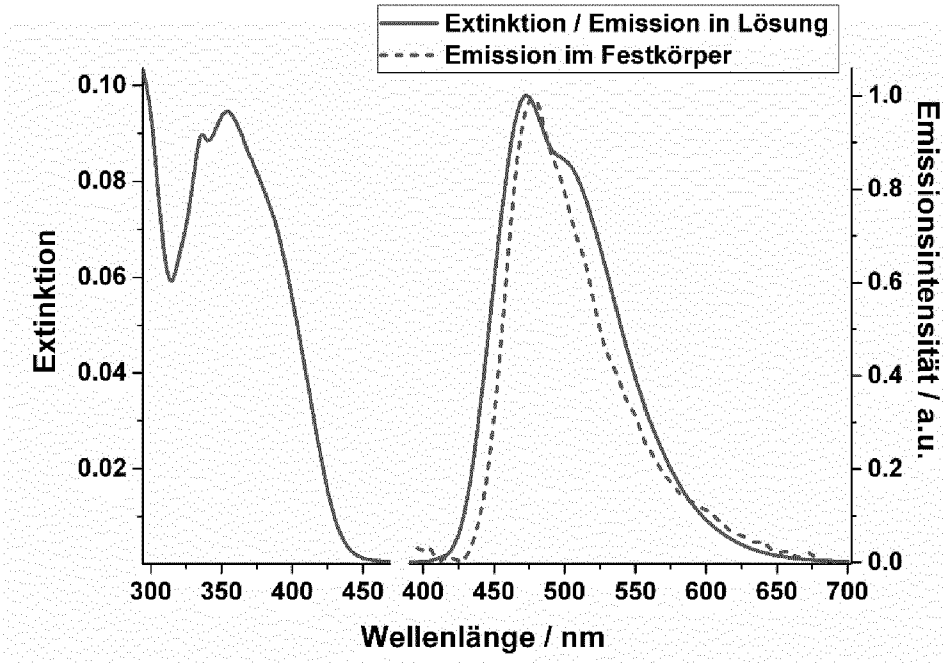
14. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Verbindung einen Massenverlust von 0,5% oder weniger bis zu einer Temperatur von 200°C aufweist.

15. Vorrichtung umfassend die Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

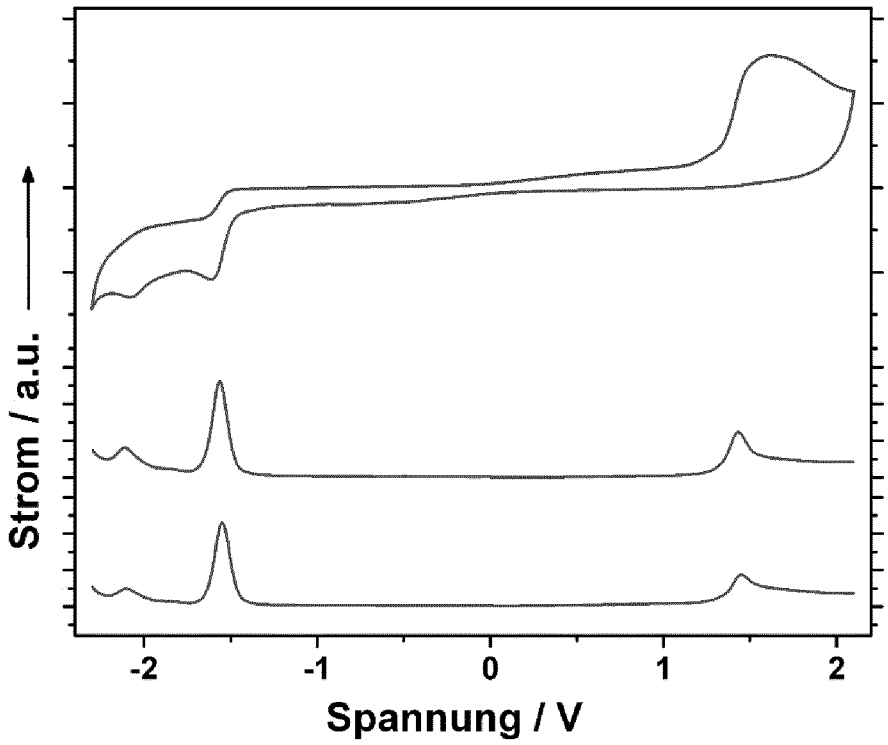
16. Vorrichtung nach Anspruch 15, wobei die Vorrichtung eine organische Leuchtdiode oder eine elektrofluorochrome Vorrichtung ist.

17. Verwendung der Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als elektrolumineszierendes Material.

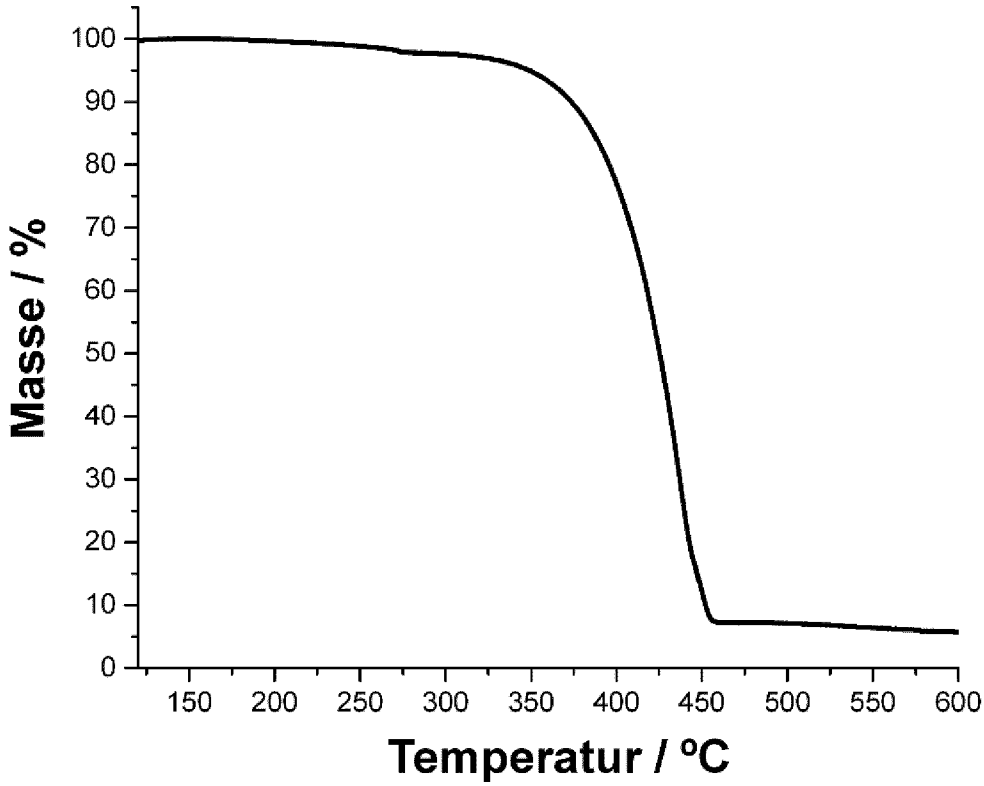
Figuren



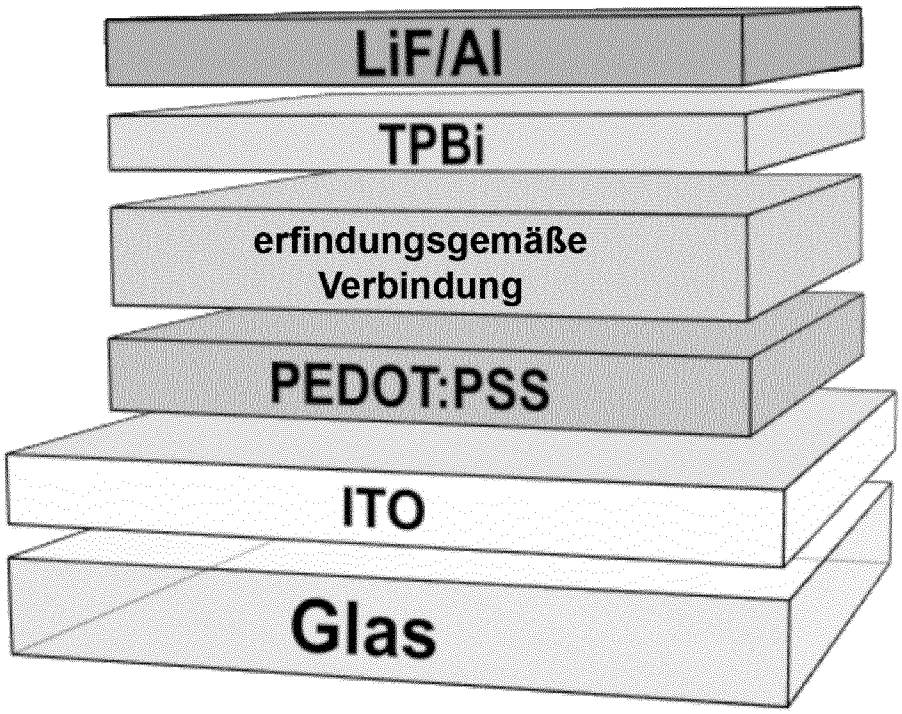
Figur 1



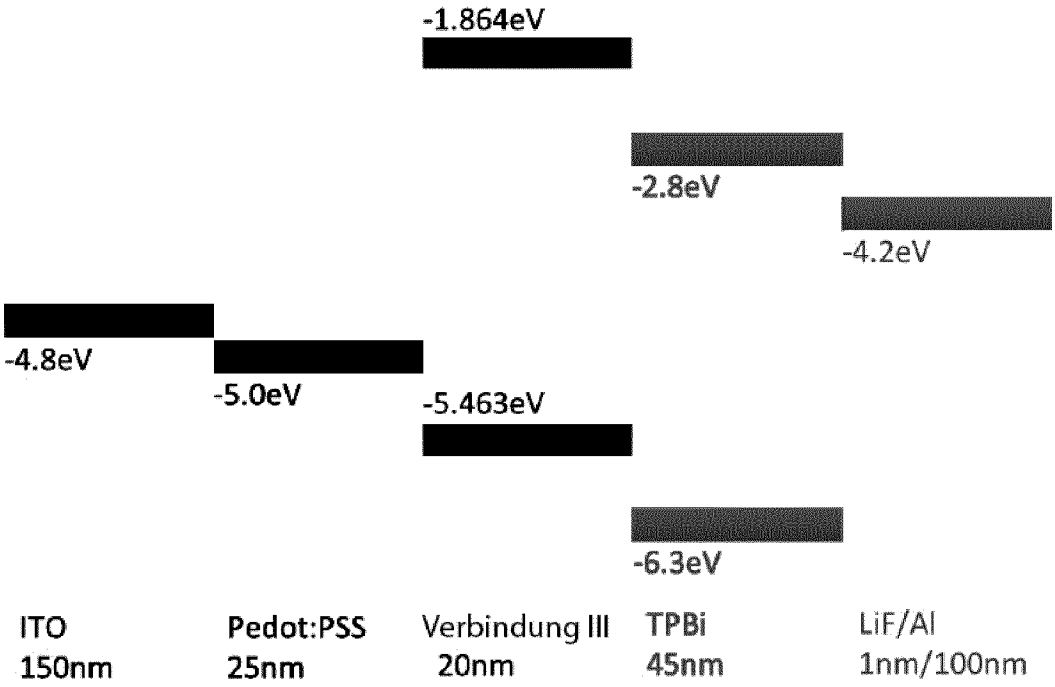
Figur 2



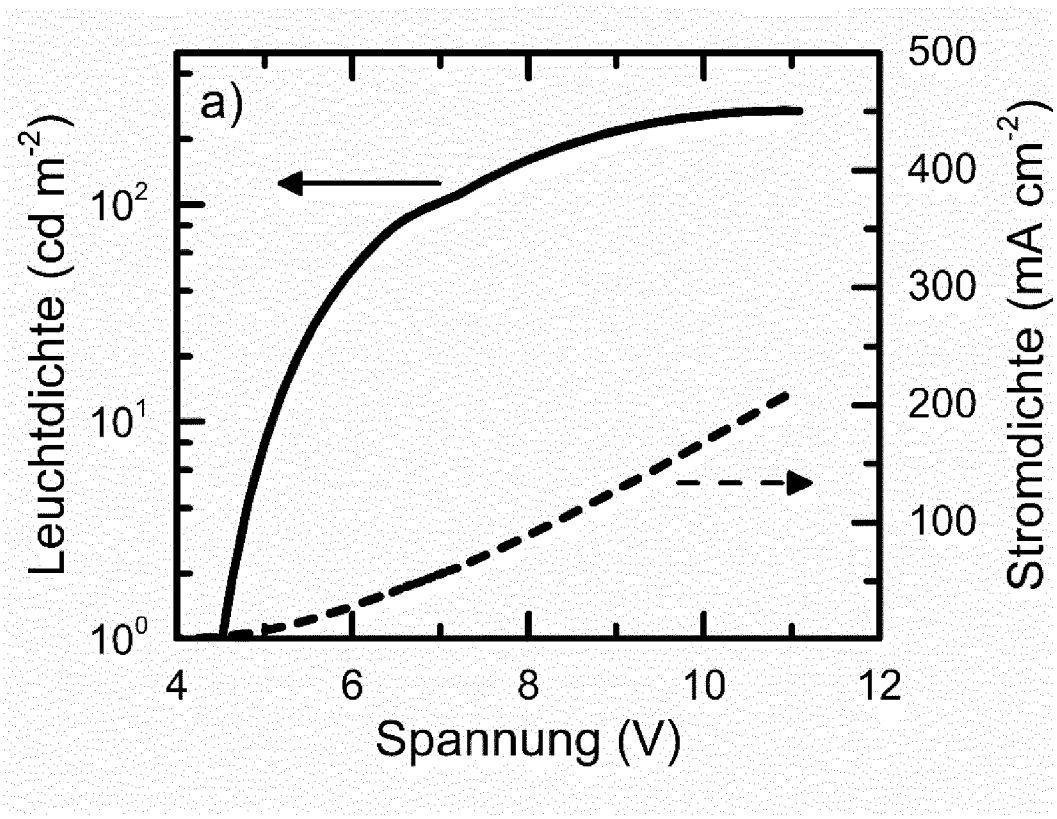
Figur 3



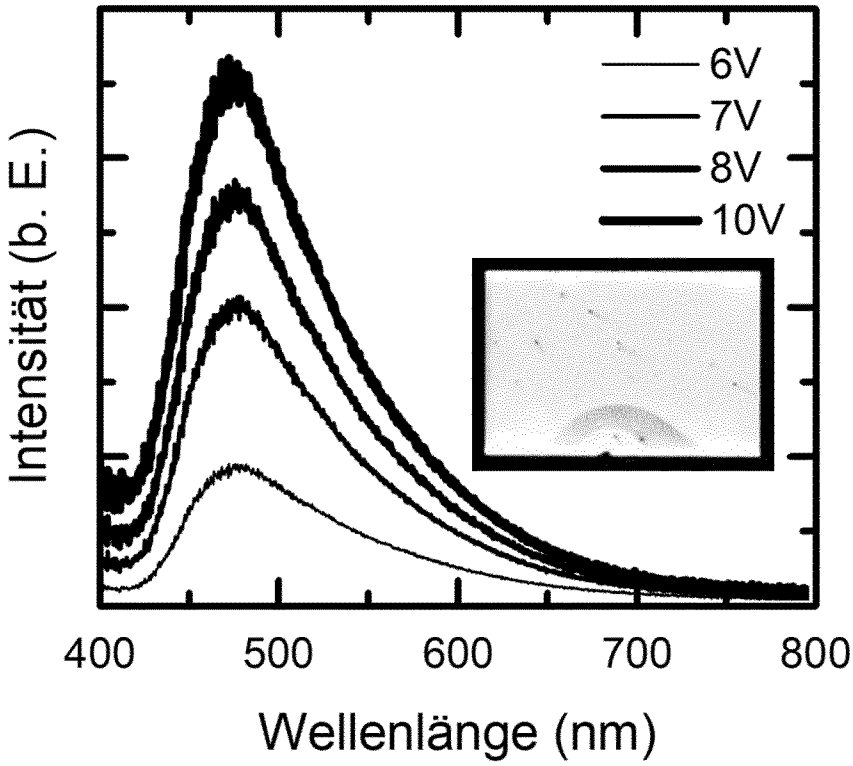
Figur 4



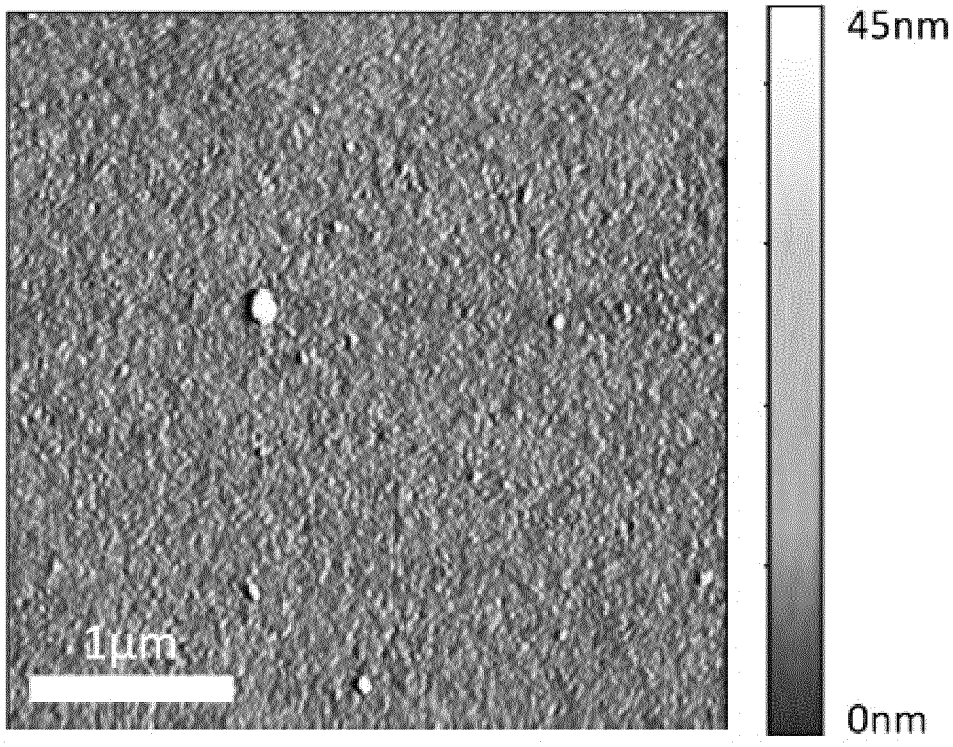
Figur 5



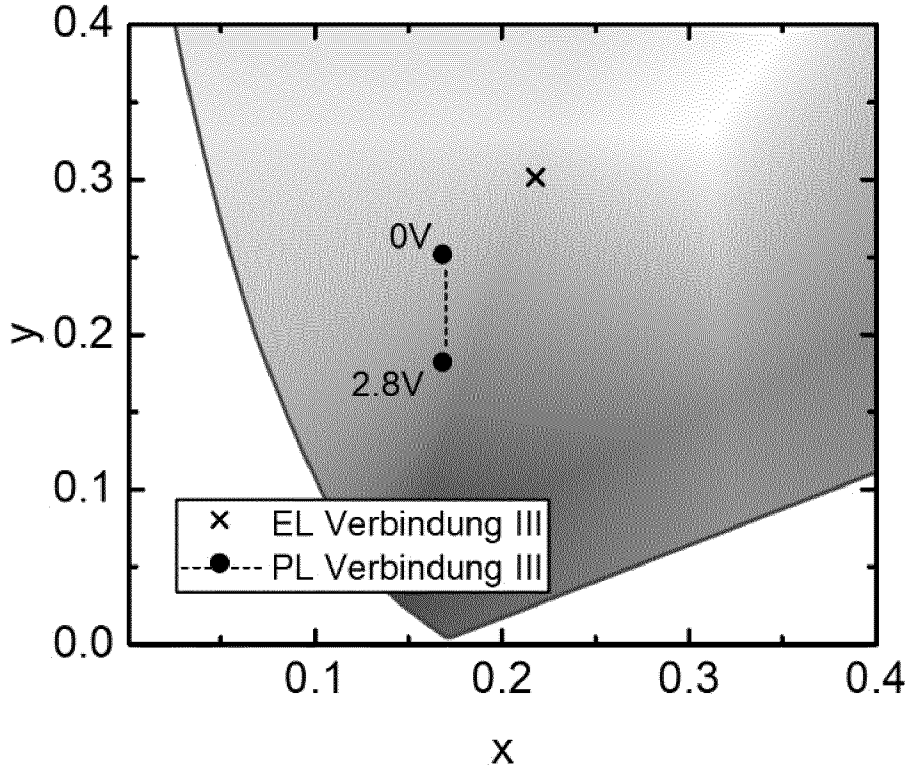
Figur 6



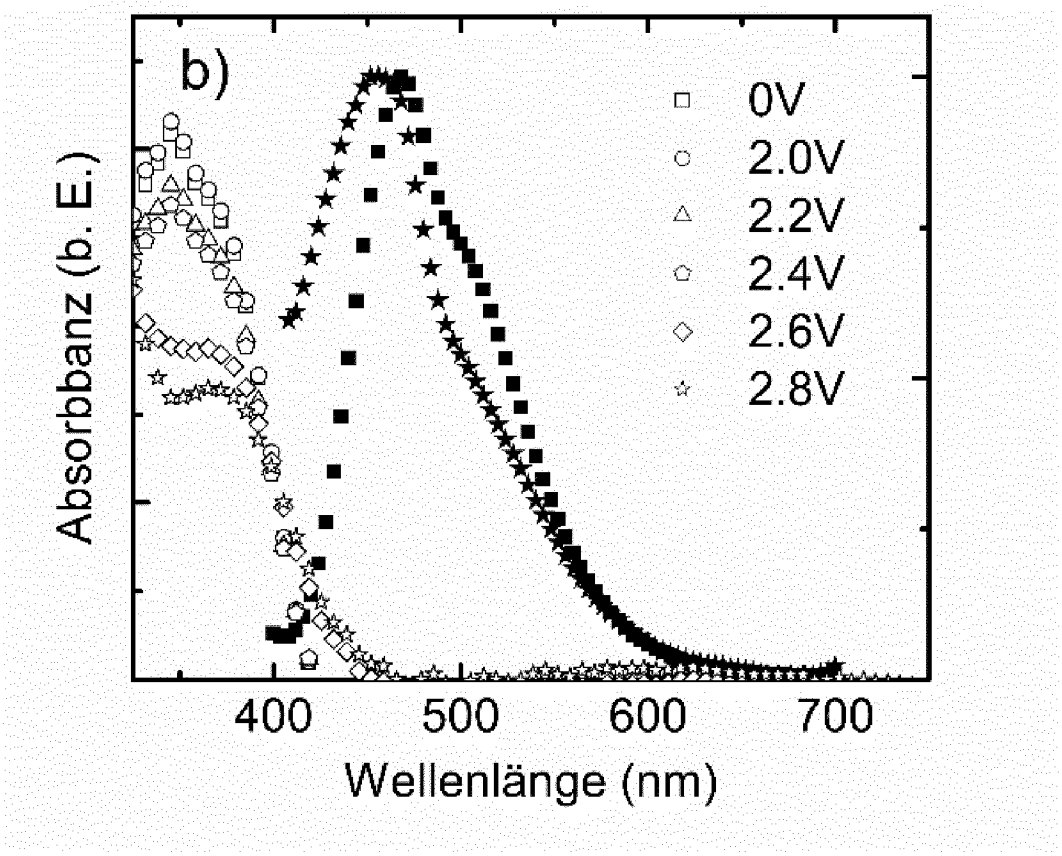
Figur 7



Figur 8



Figur 9



Figur 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/051373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 9/6564(2006.01)i; ***H01L 51/50***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PHILIP HINDENBERG ET AL. "A Guide for the Design of Functional Polyaromatic Organophosphorus Materials" *CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL,* DE, Vol. 23, No. 56, 09 October 2017 (2017-10-09), pages 13919-13928 DOI: 10.1002/chem.201701649 ISSN: 0947-6539, XP055563741	1-10,12-17
A	page 13919 page 13921; figure 2; compounds 1-8, 12-14 page 13927	11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 March 2019	**28 March 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Jeanjean, Fabien**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/051373

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F9/6564 H01L51/50
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PHILIP HINDENBERG ET AL: "A Guide for the Design of Functional Polyaromatic Organophosphorus Materials", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, Bd. 23, Nr. 56, 9. Oktober 2017 (2017-10-09), Seiten 13919-13928, XP055563741, DE ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.201701649	1-10, 12-17
A	Seite 13919 Seite 13921; Abbildung 2; Verbindungen 1-8, 12-14 Seite 13927	11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. März 2019	28/03/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Jeanjean, Fabien

5